المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر
بدمشق

الكيمياء العضوية

تأليف: Morrison & Boyd

ترجمة : أ.د. صالح القادري
أ.د فاروق قنديل
أ.د. محمد سليمان
أ.د. أسامة ضبيط
أ.د. نبيل طعمة
د. فرانسوا قره بيت

المنظمة العربية
للتربية والثقافة والعلوم

المركز العربي
للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

الكيمياء العضوية

الكيمياء العضوية

تأليف

Robert T. Morrison

Robert N. Boyd

ترجمة

أ.د. صالح القادري — أ.د. فاروق قنديل

أ.د. محمد سليمان — أ.د. أسامة ضبيط

أ.د. نبيل طعمة — د. فرانسوا قره بيت

مراجعة

أ.د. انصلاح الخيمي

دمشق 2000

Organic Chemistry 6^{th}ed

Robert T. Morrison
Robert N. Boyd

Translation copyright © 2000 by Arab Centre for Arabization, Translation, Authorship & Publication (ACATAP, branch of ALECSO).

Original English language title: Organic Chemistry, 6th edition by Robert T. Morrison and Robert N. Boyd. Copyright © 1992. All Rights Reserved. Published by arrangement with the Original publisher, Prentice Hall Inc, A Pearson Education Company.

الكيمياء العضوية
ترجمة: لفيف من أساتذة كليات العلوم في الجامعات السورية
المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق
ص.ب: 3752 ــ دمشق ــ الجمهورية العربية السورية
هاتف: 3334876 11 963+ ــ فاكس: 3330998
E-mail: acatap@net.sy
Web Site: www.acatap.htmlplanet.com

جميع حقوق النشر والطبع محفوظة

المحتـــويـــات

Contents

	تـــقـــديـــم	xxvii
	شـــكر وتقـــدير	xxxi
	القسم الأول الأســـــاســـــيات	1
1	البنية والخواص	1
1.1	الكيمياء العضوية	1
2.1	النظرية البنيوية	3
3.1	الرابطة الكيميائية قبل 1926	4
4.1	ميكانيك الكم	5
5.1	المدارات الذرية	6
6.1	التشكيل الالكتروني. مبدأ الاستبعاد لباولي	8
7.1	المدارات الجزيئية	9
8.1	الرابطة المشتركة	9
9.1	المدارات الهجينة: sp	11
10.1	المدارات الهجينة: sp^2	13
11.1	المدارات الهجينة: sp^3	15
12.1	أشفاع الالكترونات غير المشترك بها	17
13.1	القوى الجزيئية الداخلية	21
14.1	طاقة تفارق الرابطة. التجانس وعدم التجانس	21
15.1	قطبية الروابط	23
16.1	قطبية الجزيئات	24
17.1	البنية والخواص الفيزيائية	27
18.1	نقطة الانصهار	27
19.1	القوى بين الجزيئية	29
20.1	نقطة الغليان	30
21.1	الـــذوبـــان	32
22.1	الحموض والأسس	33

23.1 التماكب 37
2 الميتان طاقة التنشيط. الحالة الانتقالية 41
1.2 المركبات الهيدروكربونية 41
2.2 بنية الميتان 42
3.2 الخواص الفيزيائية 43
4.2 المصدر 43
5.2 التفاعلات 44
6.2 الأكسدة. حرارة الاحتراق 44
7.2 الكلورة: تفاعل الاستبدال 45
8.2 التحكم بالكلورة 46
9.2 التفاعل مع هالوجينات أخرى: الهلجنة 46
10.2 التفاعلية النسبية 47
11.2 آليات التفاعل 47
12.2 آلية الكلورة. الجذور الحرة 48
13.2 التفاعلات المتسلسلة 51
14.2 المثبطات 51
15.2 حرارة التفاعل 52
16.2 طاقة التنشيط 53
17.2 تقدم التفاعل: تغيرات الطاقة 54
18.2 سرعة التفاعل 57
19.2 السرع النسبية للتفاعلات 60
20.2 التفاعليات النسبية للهالوجينات مع الميتان 61
21.2 آلية بديلة للهلجنة 64
22.2 بنية جذر المتيل. التهجين sp^2 66
23.2 الحالة الانتقالية 68
24.2 التفاعلية وتطوير الحالة الانتقالية 70
25.2 مركبات كلوروفلورو الكربون ودرع الأوزون 72
26.2 الصيغة الجزيئية: أهميتها الجوهرية 75
27.2 التحليل العنصري الكيفي 75
28.2 التحليل العنصري الكمي: الكربون، الهيدروجين، والهالوجين 76
29.2 الصيغة الاختبارية 77
30.2 الوزن الجزيئي. الصيغة الجزيئية 78
3 الألكانات الاستبدال الجذري الحر 83
1.3 التصنيف حسب البنية: الطاقة 83
2.3 بنية الإيتان 84

3.3	الدوران الحر حول الرابطة الأحادية كربون ـــ كربون. التهايؤات. إجهاد الفتل	85
4.3	البروبان والبوتان	89
5.3	تهايؤات نظامي البوتان. قوى الدفع لفاندرفالس	91
6.3	الألكانات العليا. السلاسل المماثلة	93
7.3	التســـــمية	94
8.3	زمـــــــر الألـــكـــيــــــــل	95
9.3	الأسماء المشتركة للألكانات	96
10.3	تسمية الألكانات وفق IUPAC	97
11.3	أصناف ذرات الكربون وذرات الهيدروجين	98
12.3	الخواص الفيزيائية	99
13.3	المصدر الصناعي	102
14.3	المصدر الصناعي مقابل التحضير المخبري	103
15.3	الـــتـــحـــضـــيـــر	104
16.3	كاشف غرينيار: مركب عضوي معدني	107
17.3	تزاوج هاليدات الألكيل مع المركبات العضوية المعدنية	109
18.3	التفاعلات	110
19.3	الـــهـــلـــجـــنـــــة	111
20.3	آلية الهلجنة	114
21.3	توجيه الهلجنة	115
22.3	التفاعليات النسبية للألكانات تجاه الهلجنة	118
23.3	سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين. طاقة التنشيط	119
24.3	استقرار الجذور الحرة	120
25.3	سهولة تشكل الجذور الحرة	121
26.3	الحالة الانتقالية للهلجنة	122
27.3	التوجيه والتفاعلية	123
28.3	التفاعلية والانتقائية	123
29.3	عدم إعادة ترتيب الجذور الحرة. القوائف النظيرية	125
30.3	الاحـــتـــــــراق	127
31.3	تأثير الدفيئة الزجاجية	128
32.3	التحلل الحراري: التكسير	129
33.3	تعييـــــن البنيـــــة	130
34.3	تحليل الألكانات	131
4	**الكيمياء الفراغية I. المماكبات الفراغية**	**137**
1.4	الكيمياء الفراغية والتماكب الفراغي	137
2.4	عدد التماكب والكربون رباعي الوجوه	138

3.4	الفعالية الضوئية. مستوي الضوء المستقطب	139
4.4	مقياس الاستقطاب	140
5.4	التدوير النوعي	141
6.4	التخايل: اكتشافه	142
7.4	التخايل والكربون رباعي الوجوه	143
8.4	التخايل والفعالية الضوئية	145
9.4	التنبــــؤ بالتخايلية. الكيرالية	145
10.4	المركز الكيرالي	146
11.4	المتخايلات	148
12.4	المزيج الراسيمي	150
13.4	الفعالية الضوئية: نظرة أكثر قرباً	151
14.4	التشكيل	152
15.4	توصيف التشكيل: R و S	152
16.4	قواعد التعاقب	153
17.4	المماكبات اللامتخايلة	156
18.4	البنى ميــــــزو	158
19.4	تعيين التشكيل: في حالة وجود أكثر من مركز كيرالي	160
20.4	المماكبات التهايؤية	161
21.4	تفاعلات تتضمن مماكبات فراغية	162
22.4	توليد مركز كيرالي. الاصطناع والفعالية الضوئية	163
23.4	تفاعلات الجزيئات الكيرالية. كسر الرابطة	165
24.4	تفاعلات جزيئات كيرالية: التشكيلات ذات الصلة	166
25.4	النقاوة الضوئية	168
26.4	تفاعلات الجزيئات الكيرالية. توليد مركز كيرالي ثاني	168
27.4	تفاعلات الجزيئات الكيرالية مع الكواشف الفعالة ضوئياً. التفريق	170
28.4	تفاعلات الجزيئات الكيرالية. آلية الكلورة بالجذر الحر	172
5	**هاليدات الألكيل الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي**	**179**
1.5	الكيمياء المتجانسة واللامتجانسة	179
2.5	السرع النسبية لتفاعلات متنافسة	180
3.5	البنية. الزمرة الوظيفية	181
4.5	التصنيف والتسمية	182
5.5	الخواص الفيزيائية	183
6.5	التحضيــــــر	184
7.5	التفاعلات. الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي	186
8.5	الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. النوكليوفيلية والزمر المغادرة	190
9.5	سرعة التفاعل: تأثير التركيز. الحركية	192

10.5 حركية التبادل النوكليوفيلي الأليفاتي.
تفاعلات من المرتبة الثانية وتفاعلات من المرتبة الأولى 193
11.5 التعادل النوكليوفيلي الأليفاتي: إزدواجية الآلية 194
12.5 التفاعل S_N2: الآلية والحركية 196
13.5 التفاعل S_N2: الكيمياء الفراغية. انقلاب التشكيل. 197
14.5 التفاعل S_N2: التفاعلية. الإعاقة الفراغية 200
15.5 التفاعل S_N1: الآلية والحركية. الخطوة المعينة للسرعة 203
16.5 الكربوكاتيونات 206
17.5 بنية الكربوكاتيونات 209
18.5 التفاعل S_N1: الكيمياء الفراغية 209
19.5 الاستقرارات النسبية للكربوكاتيونات 212
20.5 استقرار الكربوكاتيونات. احتضان الشحنة. الأفعال القطبية 215
21.5 التفاعل S_N1: التفاعلية. سهولة تكون الكربوكاتيونات 216
22.5 إعادة ترتيب الكربوكاتيونات 219
23.5 S_N2 مقابـــــل S_N1 224
24.5 تحليل هاليدات الألكيل 227
6 الكحولات والإيترات 231
1.6 مقدمة 231
2.6 بنية الكحولات 232
3.6 تصنيف الكحولات 232
4.6 تسمية الكحولات 233
5.6 الخواص الفيزيائية للكحولات 233
6.6 المصدر الصناعي للكحولات 236
7.6 تخمر الكربوهيدرات 237
8.6 الوقود من الكربوهيدرات. التوازن ثنائي أكسيد الكربون 238
9.6 الإيتانول 239
10.6 تحضير الكحولات 240
11.6 تفاعلات الكحول 242
12.6 الكحولات بوصفها حموضاً وأسساً 245
13.6 تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين. التحفيز الحمضي 247
14.6 تشكل سلفونات الألكيل 252
15.6 أكسدة الكحولات 253
16.6 بنية الإيترات وتسميتها 255
17.6 الخواص الفيزيائية للإيترات 256
18.6 المصادر الصناعية للإيترات. نزع الماء من الكحولات 257
19.6 تحضير الإيترات 259

20.6 تحضير الإيترات. اصطناع ويلليمسون 259

21.6 تفاعلات الإيترات. التشطر بالحموض 261

22.6 تحليل الكحولات 262

23.6 تحليل الإيترات 263

7 دور المذيب الربط الثانوي 269

1.7 دور المذيب 269

2.7 الارتباط الثانوي 270

3.7 الذوبان: المواد المذابة اللاأيونية 272

4.7 الذوبانيـــة: المـــواد المذابـــة الأيونيـــة. المذيبات البروتونية واللابروتونية. الأشفاع الأيونية 274

5.7 التفاعل S_N1: دور المذيب. الروابط (أيون ــ ثنائي قطب) 279

6.7 التفاعل S_N2: دور المذيب. المذيبات البروتونية واللابروتونية 282

7.7 التفاعل S_N2: التحفيز انتقالي الطور 285

8.7 S_N2 مقابل S_N1: تأثير المذيب 287

9.7 الحلحلة. الدعم النوكليوفيلي للمذيب 289

10.7 الوســــــط: رســــــالة 292

8 الألكنات I. البنية والتحضير الحــــذف 295

1.8 الهيدروكربونات غير المشبعة 295

2.8 بنية الإيتيلين. الرابطة المزدوجة كربون ــ كربون 295

3.8 البروبيلين 298

4.8 التهجين وحجم المدار 298

5.8 البوتيلينات 299

6.8 التماكب الهندسي 301

7.8 الألكنات الأعلى 304

8.8 أسماء الألكنات 305

9.8 الخواص الفيزيائية 306

10.8 الكيمياء العضوية في الإبصار 308

11.8 المصدر الصناعي 310

12.8 التحضــــــير 310

13.8 نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل: الحذف-1،2 313

14.8 حركية نزع هاليد الهيدروجين. الآلية المثنوية 316

15.8 الآلية E2 316

16.8 الدليل على الآلية E2. الحركية وغياب إعادة الترتيب 317

17.8 الدليل على الآلية E2. تأثيرات النظير 318

18.8 الدليل على الآلية E2. غياب تبادل الهيدروجين 320

19.8 الدليل على الآلية E2. تأثير العنصر 322

20.8 التفاعل E2: التوجيه والتفاعلية 323
21.8 الآلية E1 326
22.8 الدليل على الآلية E1 327
23.8 تفاعل E1: التوجيه 329
24.8 الحذف: E2 مقابل E1 331
25.8 الحذف مقابل الاستبدال 331
26.8 نزع الماء من الكحولات 334

9 الألكنات II. تفاعلات الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون الإضافة الالكتروفيلية وإضافة الجذر الحر 341

1.9 تفاعلات الألكنات 341
2.9 التفاعلات عند الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. الإضافة 341
3.9 الهدرجة. حرارة الهدرجة 347
4.9 حرارة الهدرجة واستقرار الألكنات 350
5.9 إضافة هاليدات الهيدروجين. قاعدة ماركوفنيكوف. التفاعلات الانتقائية الجهة 351
6.9 إضافة بروميد الهيدروجين. تأثير البيروكسيد 354
7.9 إضافة حمض الكبريت 355
8.9 إضافة الماء. الإماهة 356
9.9 الإضافة الالكتروفيلية: الآلية 356
10.9 الإضافة الالكتروفيلية: إعادات الترتيب 358
11.9 الإضافة الالكتروفيلية: التوجيه والتفاعلية 359
12.9 إضافة الهالوجينات 364
13.9 آلية إضافة الهالوجينات 364
14.9 تشكيل الهالوهيدرين: إضافة عناصر حموض تحت الهالوجين 366
15.9 إضافة الألكنات. الديمرة 367
16.9 إضافة الألكانات. الألكلة 369
17.9 أوكسي الزأبقة ـ نزع الزأبقة 370
18.9 البوررة الهيدروجينية ـ الأكسدة 372
19.9 توجيه البوررة الهيروجينية 373
20.9 آلية البوررة الهيدروجنية 374
21.9 إضافة الجذر الحر. آلية الإضافة HBr المبادرة بالبيروكسيد 376
22.9 توجيه إضافة الجذر الحر 377
23.9 إضافات الجذر الحر الأخرى 380
24.9 بلمرة الجذر الحر للألكنات 381
25.9 الهدركسلة. تشكل الديولات ـ2،1 382
26.9 التشطر: تعيين البنية بالتدرك. التحلل الأوزوني 384

27.9	تحليل الألكنات	385
10	**الكيمياء الفراغية II. التفاعلات الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية**	**395**
1.10	الكيمياء العضوية ثلاثية الأبعاد	395
2.10	الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجينات في الألكنات. الإضافة المناضدة والمضادة	396
3.10	آلية إضافة الهالوجينات إلى الألكنات	400
4.10	الكيمياء الفراغية لتفاعل E2. الحذف المناضد –*syn* والمضاد –*anti*	405
5.10	التفاعلات النوعية الفراغية	409
6.10	الانتقائية الفراغية مقابل النوعية الفراغية	411
7.10	نظرة إلى الأمام	411
11	**الترافق والطنين الديئنات**	**417**
1.11	الرابطة المزدوجة كربون ــ كربون بوصفها متبادلاً	417
2.11	الهلجنة الجذرية الحرة للألكنات: الاستبدال مقابل الإضافة	418
3.11	الاستبدال الجذري الحر في الألكنات: التوجيه والتفاعلية	420
4.11	الاستبدال الجذري الحر في الألكنات: إعادة الترتيب الألليلية	422
5.11	تناظر جذر الألليل	423
6.11	نظرية الطنين	424
7.11	الجذر الألليلي بوصفه هجيناً طنينياً	424
8.11	استقرار جذر الألليل	427
9.11	الصورة المدارية لجذر الألليل	427
10.11	استعمال نظرية الطنين	429
11.11	الاستقرار الطنيني للجذر الألكيلية: فرط الترافق	430
12.11	كاتيون الألليل بوصفه هجيناً طنينياً	432
13.11	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الألليلية: S_N1، التفاعلية، إعادة الترتيب الألليلية	433
14.11	استقرار الكربوكاتيونات: التأثير الطنيني	436
15.11	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الألليلية: S_N2	437
16.11	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الفينيلية. الكاتيونات الفينيلية	437
17.11	الديئنات: البنية والخواص	440
18.11	استقرار الديئنات المترافقة	440
19.11	الطنين في الديئنات المترافقة	442
20.11	الطنين في الألكنات. فرط الترافق	443
21.11	سهولة تكوّن الديئنات المترافقة. توجيه الحذف	444
22.11	الإضافة الالكتروفيلية إلى الديئنات المترافقة. الإضافة –1،4	445
23.11	الإضافة –1،2 مقابل الإضافة –1،4. السرعة مقابل التوازن	447

24.11 البلمرة الجذرية الحرة للديئنات. المطاط وبدائل المطاط 450
25.11 الإيزوبرين والقاعدة الإيزوبرينية 452
26.11 تحليل الديئنات 452
12 الألكينـــــــات 457
1.12 مقدمة 457
2.12 بنية الأسيتيلين. الرابطة الثلاثية كربون ـــ كربون 457
3.12 الألكينات الأعلى. التسمية 460
4.12 الخواص الفيزيائية للألكنات 460
5.12 المصدر الطبيعي للأسيتيلين 461
6.12 تحضير الألكينات 461
7.12 تفاعلات الألكينات 462
8.12 الإرجاع إلى ألكنات 465
9.12 الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكينات 466
10.12 إماهة الألكينات: التوتوميريا 467
11.12 حموضة الألكينات. حموض ضعيفة جداً 468
12.12 تفاعلات الأسيتيليدات المعدنية. اصطناع الألكينات 470
13.12 تكوين الروابط كربون ـــ كربون.
الدور الذي تلعبه المركبات العضوية المعدنية 471
14.12 تحليل الألكينات 472
13 المركبات الأليفاتية الحلقية 475
1.13 المركبات ذات السلسلة المفتوحة والحلقية 475
2.13 التسميــــــة 475
3.13 المصدر الصناعي 478
4.13 التحضـــــــير 479
5.13 التفـــاعـــــلات 480
6.13 تفاعلات المركبات صغيرة الحلقة. حلقي البروبان وحلقي البوتان 481
7.13 نظرية بايــــر في الإجهاد 482
8.13 حرارات الاحتراق والاستقرارات النسبية لحلقي الألكانات 483
9.13 الصورة المدارية للإجهاد الزاوي 485
10.13 العوامل المؤثرة في استقرار التهايؤات 486
11.13 تهايؤات حلقي الألكانات 487
12.13 الروابط الاستوائية والمحورية في حلقي الهكسان 492
13.13 التماكب الفراغي في المركبات الحلقية: المماكبات المقرونة والمفروقة 495
14.13 التماكب الفراغي للمركبات الحلقية. التحليل التهايؤي 498
15.13 كيمياء الحذف الفراغية من المركبات الأليفاتية الحلقية 504
16.13 الكربينات. الميتيلين. الإضافة الحلقية 506

17.13 إضافة الكربينات المستبدلة. الحذف -1،1 509
18.13 الإيترات الحلقية 511
19.13 الإيترات التاجية. العلاقة مضيف ــ ضيف 511
20.13 الإيبوكسيدات. البنية والتحضير 514
21.13 تفاعلات الإيبوكسيدات 515
22.13 تشطر الإيبوكسيدات المحفز بحمض. التفاعل المضاد للهدركسلة 516
23.13 تشطر الإيبوكسيدات المحفز بأساس 518
24.13 توجيه التشطر في الإيبوكسيدات 518
25.13 تحليل المركبات الحلقية الأليفاتية 520
14 العطرية البنزين 527
1.14 المركبات الأليفاتية والعطرية 527
2.14 بنية البنزين 528
3.14 الصيغة الجزيئية. عدد المماكبات. بنية كيكوليه 528
4.14 استقرار الحلقة البنزينية. تفاعلات البنزين 531
5.14 استقرار الحلقة البنزينية. حرارات الهدرجة والاحتراق 532
6.14 أطوال الروابط C–C في البنزين 533
7.14 البنية الطنينية للبنزين 534
8.14 الصورة المدارية للبنزين 535
9.14 تمثيل الحلقة البنزينية 537
10.14 الخاصة العطرية. قاعدة $4n + 2$ لهيوكل 538
11.14 تسمية مشتقات البنزين 542
12.14 الهيدروكربونات العطرية متعددة النوى. النفتالين 544
13.14 التحليل الكمي العنصري: النتروجين والكبريت 547
15 الاستبدال الالكتروفيلي العطري 553
1.15 مـــدخــــــل 553
2.15 تأثير المتبادلات 555
3.15 تعيين التوجيه 556
4.15 تعيين التفاعلية النسبية 557
5.15 تصنيف المتبادلات 558
6.15 التوجيه في البنزينات ثنائية الاستبدال 558
7.15 التوجيه والاصطناع 560
8.15 آلية النترتة 561
9.15 آلية السلفنة 563
10.15 آلية الألكلة لفريدل ــ كرافت 563
11.15 آلية الهلجنة 564
12.15 نزع السلفنة. آلية البرتنة 565

13.15	آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: لمحة موجزة	566
14.15	آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: خطوتا الآلية	567
15.15	التفاعلية والتوجيه	571
16.15	نظرية التفاعلية	572
17.15	نظرية التوجيه	573
18.15	المنح الالكتروني عبر الطنين	576
19.15	تأثير الهالوجينات على الاستبدال الالكتروفيلي العطري	578
20.15	العلاقة مع تفاعلات الكربوكاتيون الأخرى	580
21.15	الاستبدال الالكتروفيلي في النفتالين	581
16	**المركبات العطرية الأليفاتية الأرينات ومشتقاتها**	**587**
1.16	الحلقة العطرية بوصفها متبادلاً	587
2.16	المركبات الهيدروكربونية العطرية ـ الأليفاتية: الأرينات	587
3.16	بنية وتسمية الأرينات ومشتقاتها	589
4.16	الخواص الفيزيائية	590
5.16	المصدر الصناعي لألكيلات البنزين	593
6.16	تحضير ألكيلات البنزين	594
7.16	ألكلة فريدل ـ كرافت	595
8.16	آلية تفاعل ألكلة فريدل ـ كرافت	596
9.16	قصورات تفاعل ألكلة فريدل ـ كرافت	599
10.16	تفاعلات ألكيلات البنزين	599
11.16	أكسدة ألكيلات البنزين	601
12.16	الاستبدال الالكتروفيلي العطري في ألكيلات البنزين	602
13.16	هلجنة ألكيلات البنزين: حلقة مقابل سلسلة جانبية	603
14.16	هلجنة السلسلة الجانبية في ألكيلات البنزين	604
15.16	الاستقرار الطنيني لجذر البنزيل	606
16.16	ثلاثي فنيل المتيل: جذر حر ثابت	608
17.16	استقرار كاتيون البنزيل	612
18.16	الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز البنزيلية	613
19.16	تحضير ألكنيلات البنزين. الترافق مع الحلقة	615
20.16	تفاعل ألكنيلات البنزين	616
21.16	الإضافة إلى ألكنيلات البنزين المترافقة	617
22.16	ألكينيلات البنزين	618
23.16	تحليل الأرينات	618
17	**المطيافيـــــة والبنيـــــة**	**625**
1.17	تعيين البنية: الطرائق الطيفية	625
2.17	طيف الكتلة	626

3.17	الطيف الكهرطيسي	629
4.17	الطيف تحت الأحمر	630
5.17	أطياف تحت الأحمر للهيدروكربونات	633
6.17	أطياف تحت الأحمر للكحولات	634
7.17	أطياف تحت الأحمر للإيترات	637
8.17	الطيف فوق البنفسجي	638
9.17	طيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR)	640
10.17	NMR. عدد الإشارات. البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة	642
11.17	مواضع إشارات NMR. الانزياح الكيميائي	645
12.17	NMR. مساحة القمة والإحصاء البروتوني	650
13.17	NMR. تفرق الإشارات. التزاوج السبين ــ السبيني	654
14.17	NMR. ثوابت التزاوج	661
15.17	NMR. أطياف معقدة. الوسم بالديتيريوم	665
16.17	تكافؤ البروتونات: نظرة أقرب	667
17.17	مطيافية NMR (CMR) الكربون -13	671
18.17	CMR. التفريق	672
19.17	CMR. الانزياح الكيميائي	675
20.17	أطياف NMR و CMR للهيدروكربونات	681
21.17	أطياف NMR و CMR هاليدات الألكيل	682
22.17	أطياف NMR و CMR الكحولات والإيترات. الربط الهيدروجيني. التبادل البروتوني	682
23.17	طيف الطنين السبيني الالكتروني	684
18	**الألدهيدات والكيتونات الإضافة النوكليوفيلية**	**701**
1.18	البنيــــــــة	701
2.18	التسميـــــة	702
3.18	الخواص الفيزيائية	704
4.18	التحضـــــــير	705
5.18	تحضير الكيتونات بأسيلة فريدل ــ كرافت	709
6.18	تحضير الكيتونات باستخدام مركبات النحاس العضوية	711
7.18	التفاعلات. الإضافة النوكليوفيلية	712
8.18	الأكــســـــــدة	718
9.18	الإرجـــــــاع	719
10.18	إضافة السيانيد	720
11.18	إضافة مشتقات الأمونيا	722
12.18	إضافة الكحولات. تشكل الأسيتال	723
13.18	تفاعل كانيزارو	725

14.18	إضافة كواشف غرينيار	727
15.18	منتجات اصطناع غرينيار	729
16.18	تخطيط اصطناع غرينيار	730
17.18	الاصطناع باستخدام الكحولات	734
18.18	حدود اصطناع غرينيار	737
19.18	إيترات رباعي هيدروبيرانيل (THP): استخدام زمرة الحماية	738
20.18	تحليل الألدهيدات والكيتونات	739
21.18	اختبار اليودوفورم	740
22.18	تحليل 1،2-ديولات. أكسدة الحمض فوق اليوديك	741
23.18	التحليل الطيفي للألدهيدات والكيتونات	742
19	**الحموض الكربوكسيلية**	**759**
1.19	البنيـــــة	759
2.19	التسميـــــــة	760
3.19	الخواص الفيزيائية	763
4.19	أملاح الحموض الكربوكسيلية	764
5.19	المصدر الصناعي	765
6.19	التحضـــــــير	766
7.19	اصطناع غرينيار	769
8.19	اصطناع نتريل	770
9.19	التفاعـــــــلات	770
10.19	تأين الحموض الكربوكسيلية. ثابت الحموضة	774
11.19	التـــــوازن	775
12.19	حموضة الحموض الكربوكسيلية	778
13.19	بنية أيونات الكربوكسيلات	779
14.19	تأثير المبادلات في الحموضة	780
15.19	التحويل إلى كلوريدات الحمض	782
16.19	التحويل إلى إسترات	783
17.19	التحويل إلى أميدات	785
18.19	إرجاع الحموض إلى كحولات	786
19.19	هلجنة الحموض الأليفاتية. الحموض المستبدلة	786
20.19	الحموض الثنائية الكربوكسيل	788
21.19	تحليل الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التعديل	790
22.19	التحليل الطيفي للحموض الكربوكسيلية تحت الأحمر	791
20	**المشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية**	
	الاستبدال النوكليوفيلي الأسيلي	**801**
1.20	البنيــــــة	801

2.20	التسميـــــــــــة	801
3.20	الخواص الفيزيائية	802
4.20	الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي. دور الزمرة الكربونيلية	803
5.20	الاستبدال النوكليوفيلي: الألكيل مقابل الأسيل	807
6.20	تحضير كلوريدات الحموض	808
7.20	تفاعلات كلوريدات الحموض	808
8.20	تحول كلوريدات الحموض إلى مشتقات الحموض	810
9.20	تحضير أنهيدريدات الحموض	810
10.20	تفاعلات أنهيدريدات الحموض	812
11.20	تحضير الأميدات	814
12.20	تفاعلات الأميدات	814
13.20	حلمهة الأميدات	815
14.20	الإيميدات	815
15.20	تحضير الإسترات	816
16.20	تفاعلات الإسترات	818
17.20	الحلمهة القلوية للإسترات	821
18.20	الحلمهة الحمضية للإسترات	824
19.20	التحلل بالأمونيا للإسترات	826
20.20	الأسترة التبادلية	826
21.20	تفاعل الإسترات مع كواشف غرينيار	827
22.20	إرجاع الإسترات	827
23.20	المشتقات الوظيفية لحمض الكربونيك	828
24.20	تحليل مشتقات الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التصبّن	832
25.20	التحليل الطيفي لمشتقات الحموض الكربوكسيلية	832
21	**الكربانيونات I التكاثف الألدولي وتكاثف كلايزن**	**847**
1.21	حموضة هيدروجينات $\alpha-$	847
2.21	التفاعلات المتضمنة للكربانيونات	849
3.21	تفاعل هلجنة الكيتونات المعزز بالأساس	853
4.21	تفاعل هلجنة الكيتونات المحفز بالحمض. التأنْوُل	854
5.21	التكاثف الألدولي	856
6.21	نزع الماء من المنتجات الألدولية	858
7.21	استعمال التكاثف الألدولي في الاصطناع	858
8.21	التكاثف الألدولي المتشابك	860
9.21	التفاعلات ذات الصلة بالتكاثف الألدولي	861
10.21	تفاعل فيتيغ	862
11.21	تكاثف كلايزن. تشكل إسترات $\beta-$الكيتو	864

12.21	تكاثف كلايزن المتشابك	866
22	**الأمينات I. تحضيرها وخواصها الفيزيائية**	**873**
1.22	البنيـــــة	873
2.22	التصنيف	873
3.22	التسمية	874
4.22	الخواص الفيزيائية للأمينات	875
5.22	أمــــــلاح الأمينات	875
6.22	الكيمياء الفراغية للنتروجين	877
7.22	المصدر الصناعي	879
8.22	تحضير الأمينات	880
9.22	إرجاع مركبات النترو	884
10.22	تحلل الهاليدات بالأمونيا	884
11.22	الأمننة الإرجاعية	886
12.22	تدرّك هوفمان في الأميدات	888
13.22	اصطناع الأمينات الثانوية والثالثية	888
14.22	الأمينات الحلقية غير المتجانسة	889
15.22	إعادة ترتيب هوفمان. الهجرة إلى النتروجين المعوز الكترونياً	890
16.22	إعادة ترتيب هوفمان. الكيمياء الفراغية في الزمرة المهاجرة	891
17.22	إعادة ترتيب هوفمان. توقيت الخطوات	893
23	**الأمينات II. تفاعـــلاتها**	**899**
1.23	تفاعلات الأمينات	899
2.23	أساسية الأمينات. ثابت الأساسية	903
3.23	البنية والأساسية	904
4.23	تأثير المتبادلات في أساسية الأمينات العطرية	906
5.23	أملاح الأمونيوم الرابعية. حذف هوفمان	907
6.23	الحذف E2: توجيه هوفمان. الحالة الانتقالية E2 المتبدلة	908
7.23	تحويل الأمينات إلى أميدات مستبدلة	911
8.23	الاستبدال في الحلقة في الأمينات العطرية	914
9.23	سلفنة الأميناتلأيونات الثنائية القطب	915
10.23	السلفانيل أميد. عقاقير السلفا	916
11.23	تفاعلات الأمينات مع حمض النتروزو	917
12.23	أملاح الديازونيوم. تحضيرها وتفاعلاتها	919
13.23	أملاح الديازونيوم. الإزاحة بهالوجين. تفاعل ساندماير	922
14.23	أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـــ CN–. اصطناع الحموض الكربوكسيلية	923
15.23	أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـــ OH–. اصطناع الفينولات	923

16.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـــ H– 924
17.23 الاصطناعات التي تستخدم أملاح الديازونيوم 924
18.23 تزاوج أملاح الديازونيوم. اصطناع مركبات الآزو 926
19.23 تحليل الأمينات. اختبار هينزبرغ 929
20.23 تحليل الأميدات المستبدلة 930
21.23 التحليل الطيفي للأمينات والأميدات المستبدلة 930
24 الفينـــــــــولات 945
1.24 البنية والتسمية 945
2.24 الخواص الفيزيائية 945
3.24 أملاح الفينولات 949
4.24 المصدر الصناعي 950
5.24 إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات:
الهجرة إلى الأكسجين المعوز للالكترونات 951
6.24 إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات. قابلية الهجرة 953
7.24 التحضير 954
8.24 التفاعـــــلات 955
9.24 حموضة الفينولات 958
10.24 تشكل الإسترات. إعادة ترتيب فرايس 961
11.24 استبدال الحلقة 961
12.24 تفاعل كولب. اصطناع الحموض الفينولية 963
13.24 تفاعل ريمر ــ تيمان.
اصطناع الألدهيدات الفينولية. ثنائي كلور كاربن 964
14.24 تشكل إيترات الأريل 965
15.24 تفاعلات إيترات الأريل 967
16.24 تحليل الفينولات 968
17.24 التحليل الطيفي للفينولات 968
25 الكربانيونات II.
الاصطناعات باستعمال إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك 983
1.25 الكربانيونات في الاصطناع العضوي 983
2.25 اصطناع الحموض الكربوكسيلية باستعمال إستر المالونيك 984
3.25 اصطناع الكيتونات باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك 988
4.25 نزع الكربوكسيل من مركبات β–كيتو الحموض وحموض المالونيك 991
5.25 ألكلة الإسترات والكيتونات المباشرة وغير المباشرة 992
6.25 اصطناع الحموض والإسترات عبر 2–أوكسازولينات 993
7.25 اصطناع الحموض والكيتونات باستعمال مركبات البوران العضوية 994
8.25 ألكلة المركبات الكربونيلية عن طريق الإنأمينات 996

القسم الثاني 1005

مـــواضيـــع خـــاصـــة

26 هاليدات الأريل الاستبدال العطري النوكليوفيلي 1007
1.26 البنيـــة 1007
2.26 الخواص الفيزيائية 1008
3.26 التحضير 1010
4.26 التفاعـــلات 1012
5.26 التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل والفينيل 1013
6.26 بنية هاليدات الأريل والفينيل 1014
7.26 الاستبدال النوكليوفيلي العطري: الإزاحة الثنائية الجزيئية 1016
8.26 آلية الإزاحة الثنائية الجزيئية للاستبدال النوكليوفيلي العطري 1019
9.26 التفاعلية في الاستبدال النوكليوفيلي العطري 1020
10.26 التوجيه في الاستبدال النوكليوفيلي العطري 1021
11.26 السحب الالكتروني بوساطة الطنين 1023
12.26 البرهان على وجود خطوتين للإزاحة الثنائية الجزيئية 1024
13.26 الاستبدال النوكليوفيلي: الأليفاتي والعطري 1025
14.26 آلية حذف ــ إضافة في الاستبدال النوكليوفيلي العطري. البنزاين 1026
15.26 تحليل هاليدات الأريل 1031
27 مركبات الكربونيل α،β– غير المشبعة الإضافة المترافقة 1037
1.27 البنية والخواص 1037
2.27 التحضير 1039
3.27 التآثر بين الزمر الوظيفية 1040
4.27 الإضافة الالكتروفيلية 1040
5.27 الإضافة النوكليوفيلية 1042
6.27 مقارنة الإضافة النوكليوفيلية والالكتروفيلية 1044
7.27 تفاعل الإضافة لمايكل 1045
8.27 تفاعل ديلز ــ ألدر 1048
9.27 الكينونات 1050
28 المدارات الجزيئية التناظر المداري 1059
1.28 نظرية المدارات الجزيئية 1059
2.28 المعادلات الموجية. الطور 1059
3.28 المدارات الجزيئية. طريقة LCAO 1061
4.28 المدارات الرابطة والمضادة للربط 1062
5.28 التشاكيل الالكترونية لبعض الجزيئات 1064
6.28 الخاصية العطرية. قاعدة $4n + 2$ لهيوكل 1068
7.28 التناظر المداري والتفاعل الكيميائي 1072

8.28	التفاعلات الالكتروحلقية	1073
9.28	تفاعلات الإضافة الحلقية	1082
10.28	التفاعلات السيغماتروبية	1087
29	**السيمفوريا**	
	تأثيرات الزمر المجاورة. الحفز بوساطة معقدات المعادن الانتقالية	**1101**
1.29	السيمفوريـــــــا	1101
2.29	تأثيرات الزمرة المجاورة: اكتشافها. الكيمياء الفراغية	1102
3.29	تأثيرات الزمرة المجاورة: الهجوم النوكليوفيلي الجزيئي الداخلي	1105
4.29	تأثيرات الزمرة المجاورة: سرعة التفاعل. مساعدة الجوار	1107
5.29	الهدرجة المتجانسة. معقدات المعادن الانتقالية	1112
6.29	الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية اللاّتخايلية	1117
7.29	الكيمياء الرفاغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية التخايلية	1120
8.29	عملية أوكسو	1123
9.29	الفعل الأنزيمي	1125
30	**المركبات الحلقية غير المتجانسة**	**1129**
1.30	المنظومات الحلقية غير المتجانسة	1129
2.30	بنيـــــــة البيرول والفوران والتيوفن	1131
3.30	مصدر البيرول والفوران والتيوفن	1133
4.30	تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية في البيرول والفوران والتيوفن. التفاعلية والتوجيه	1135
5.30	الحلقات غير المتجانسة المشبعة ذات الخمسة أضلاع	1137
6.30	بنية البيريدين	1139
7.30	مصدر مركبات البيريدين	1140
8.30	تفاعلات البيريدين	1140
9.30	الاستبدال الإلكتروفيلي في البيريدين	1141
10.30	الاستبدال النوكليوفيلـــي في البيريدين	1142
11.30	أساسية البيريدين	1144
12.30	إرجاع البيريدين	1145
31	**الجزيئات الضخمة البوليمرات والبلمرة**	**1151**
1.31	الجزيئات الضخمة	1151
2.31	البوليمرات والبلمرة	1152
3.31	بلمرة جذر الفينيل الحر	1154
4.31	البلمرة المشتركة	1157
5.31	البلمرة الأيونية. البوليمرات الحية	1158
6.31	البلمرة التساندية	1161
7.31	البلمرة المرحلية	1164

8.31	بنية الجزيئات الضخمة وخواصها	1167
32	**الكيمياء الفراغية III.**	
	اللواجن والوجوه المولدة للتخايل والمولدة للاّتخايل	**1177**
1.32	مـــدخـــل	1177
2.32	الأكسدة والإرجاع الحيويان. الإيتانول والأسيت ألدهيد	1177
3.32	الأكسدة والإرجاع الحيويان. تجارب موسومة بالديتريوم	1179
4.32	الأكسدة والإرجاع الحيويان. الكيمياء الفراغية	1180
5.32	اللواجن المولدة للتخايل والمولدة للاّتخايل	1183
6.32	الوجوه المولدة للتخايل واللاّتخايل	1187
7.32	أصل النوعية التخايلية	1189
	القسم الثالث	**1195**
	الجـزيئـات الحيـــوية	
33	**الشحميات الدهون والستيرويدات**	**1197**
1.33	الكيمياء العضوية للجزيئات الحيوية	1197
2.33	الشحمــــــــيات	1198
3.33	وجود الدهون وتكوينها	1198
4.33	حلمهة الدهون، الصابون، المذيّلات	1202
5.33	الدهون بوصفها مصدراً للحموض والكحولات النقية	1203
6.33	المنظفــــــات	1204
7.33	الدهون غير المشبعة، تقسية الزيوت، الزيوت الجفوفة	1205
8.33	الفسفوغليسريدات. الإسترات الفسفاتية	1206
9.33	الشحوم الفسفورية (الفسفوليبيدات) والأغشية الخلوية	1208
10.33	الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية	1210
11.33	الستيرويدات	1212
34	**الكربوهيدرات I. السكاريدات الأحادية**	**1221**
1.34	مـــدخـــل	1221
2.34	تعريف وتصنيف	1222
3.34	(+)–الغلوكوز: ألدوهكسوز	1222
4.34	(–)–الفركتوز: 2–كيتوهكسوز	1224
5.34	المماكبات الفراغية لـــ (+)–غلوكوز. تسمية المشتقات الألدوزية	1224
6.34	الأكسدة. تأثير القلوي	1227
7.34	تشكيل الأوزازون. الصنوان	1229
8.34	إطالة السلسلة الكربونية للألدوزات. اصطناع كيلياني ـــ فيشر	1230
9.34	تقصير السلسلة الكربونية للألدوزات. تدرّك روف	1232
10.34	تحول الألدوز إلى صنوه	1233
11.34	تشكيل (+)–غلوكوز. دليل فيشر	1233

12.34 التشكيلات للألدوزات 1238
13.34 الطوائف الضوئية D و L 1240
14.34 حمض الطرطريك 1242
15.34 طوائف الألدوزات. التشكيل المطلق 1244
16.34 البنية الحلقية لـ D–(+)–غلوكوز. تشكل الغلوكوزيدات 1246
17.34 التشكيل حول C–1 1251
18.34 المـتـيـلـة 1252
19.34 تعيين قياس الحلقة 1254
20.34 التهـايـؤ 1257
35 الكربوهيدرات II. السكاريدات الثنائية والسكاريدات المتعددة 1267
1.35 السكاريدات الثنائية 1267
2.35 (+)–مالتوز 1267
3.35 (+)–سيلّوبيوز 1270
4.35 (+)–اللاكتوز 1271
5.35 (+)–السكاروز 1273
6.35 السكاريدات المتعددة 1275
7.35 النـشـاء 1275
8.35 بنية الأميلوز. تحليل الزمرة الطرفية 1276
9.35 بنية الأميلوبكتين 1278
10.35 الديكسترينات الحلقية 1281
11.35 بنية السيلولوز 1283
12.35 تفاعلات السيولوز 1284
36 البروتينات والحموض النووية البيولوجيا الجزيئية 1291
1.36 البروتينات 1291
2.36 بنية الحموض الأمينية 1292
3.36 الحموض الأمينية بوصفها أيونات ثنائية القطب 1294
4.36 نقطة التساوي الكهربائي للحموض الأمينية 1297
5.36 تشكيل الحموض الأمينية الطبيعية 1298
6.36 تحضير الحموض الأمينية 1299
7.36 تفاعلات الحموض الأمينية 1301
8.36 الببتيدات. هندسة الرابطة الببتيدية 1301
9.36 تعيين بنية الببتيدات. تحليل الباقية الحدية. الحلمهة الجزئية 1304
10.36 اصطناع الببتيدات 1308
11.36 البروتينات. التصنيف والوظيفة. التمسُّخ 1312
12.36 بنية البروتينات 1313
13.36 سلسلة الببتيد 1313

14.36	السلاسل الجانبية. نقطة التساوي الكهربائي. الرحلان الكهربائي	1314
15.36	البروتينات المترافقة. الزمر الضميمة. تمائم الأنزيمات	1315
16.36	البنية الثانوية للبروتينات	1316
17.36	الكيمياء الحيوية، البيولوجيا الجزيئية، والكيمياء العضوية	1323
18.36	آلية التفاعل الأنزيمي. كيموتربسين	1324
19.36	البروتينات النووية والحموض النووية	1329
20.36	الكيمياء والوراثة. الشيفرة الوراثية	1334
	قـــراءات مـــقـــتـــرحـــة	**1341**
	أجـــوبـــة المـــســـائـــل	**1353**

تقـــديم Preface

ربما يكون الشيء الوحيد الذي اتفق عليه مدرسو الكيمياء العضوية هو أن الكتب المرجعية قد تضمنت كثيراً، بما فيه كتابنا. وهكذا فإن هدفنا في إعداد هذه الطبعة السادسة تتركز على اختصار الكتاب. لقد اختصرنا منه 150 صفحة، والأهم من ذلك هو أننا أعدنا كتابة الفصول الأولى بحيث يستطيع الطالب تقبّل هذه المادة الأساسية بسهولة أكبر.

غير أننا التزمنا أثناء اختصارنا لهذا الكتاب بمبدأ اعتمدناه دائماً هو أن الطلبة المبتدئين بحاجة لأي مساعدة يمكنهم الحصول عليها. عندما نتناول موضوعاً متخصصاً، فإننا نشرحه شرحاً وافياً وواضحاً بقدر ما نستطيع. وقد جاء الكتاب أصغر حجماً لأننا بكل بساطة درسنا مواضيع متخصصة أقل.

اختفى عدد من الفصول، ولكن بعضاً من محتواها نُقل إلى فصول أخرى، وقد قُدِّم بعضها الآخر على هيئة مسائل شُرحت في دليل الدراسة Study Guide، وبهذا تصبح هذه المادة متوافرة لدى الطلبة، تساعدهم في توسيع فهمهم للكيمياء العضوية خارج حدود هذا الكتاب. وحُذف الكثير من المعلومات لأنها أقل أهمية من المادة الجديدة التي حلّت محلها.

نُقلت المعالجة المنهجية للكحولات والإيترات إلى الفصل السادس، بحيث تلي فصل هاليدات الألكيل مباشرة. إن دراسة الكحولات في هذا الفصل يعطي الطلاب فرصة تطبيق ما درسوه للتو حول التبادل النوكليوفيلي، فهم يرون الكحولات بوصفها ركائز ونوكليوفيلات وزمراً مغادرة. يتعرف الطلاب هنا أيضاً التأثير الحفزي الأكثر أهمية وبساطة في الكيمياء العضوية وهو البرتنة. (تعود الكحولات للظهور مرة أخرى في الفصل 7، حيث تلعب دوراً رئيساً آخر في التبادل النوكليوفيلي، وهو دور المذيب). يستطيع الطلاب بما لديهم من مركبات أليفاتية مخبرية أو مصدر أن يبدؤوا بتنفيذ الاصطناع العضوي بطريقة واقعية.

منذ أكثر من ثلاثين سنة ظهرت الطبعة الأولى من هذا الكتاب، وكان حجمه ضئيلاً لا يتجاوز 900 صفحة، وكان رأينا سابقاً، كما هو رأينا الآن، أنه رائع في تقديمه الكيمياء العضوية الأساسية بوصفها علماً بلغ مرحلة النضج، ويستطيع المبتدئون فهمه والاستمتاع به. وتركز هدفنا على إماطة اللثام عن الكيمياء العضوية وإظهارها أمام أعين الطلبة. يمكن للطلبة اعتماداً على هذه النظرية البنيوية أن يبدؤوا بدراسة الكيمياء العضوية ليس بحفظها عن ظهر قلب بل بفهمها.

غير أن الكيمياء العضوية استمرت في نموها بسرعة هائلة، وجرى تقسيم النظريات وصقلها ووضعت الاستثناءات الخاصة بالتعليمات، وتبيّن أن الأمور ليست بالبساطة التي نتوقعها. ظهرت تصورات لتجهيزات جديدة أصبحت جزءاً أساسياً من الكيمياء العضوية، نذكر منها على سبيل المثال التناظر الجزيئي والطنيني النووي المغناطيسي. وجد أن هناك كثيراً من العوامل قد أصبحت أكثر أهمية من ذي قبل نذكرها في دور المذيب والكيمياء الفراغية بجميع أشكالها والتجاور بين الزمر المتفاعلة. اصطنع الكثير من الكواشف الجديدة: انتقائية كيميائياً وانتقائية الناحية وانتقائية الفراغية.

وبكل هذا النمو أصبحت الكيمياء العضوية أكثر اتساعاً وتعقيداً. إنها أكثر أهمية مما درسناه وركزنا الاهتمام عليه. لا تنمو الكيمياء العضوية في رأينا بصورة اعتباطية، ولكنها تنمو وفق خطوط عريضة معينة. وقد وجد عند اختبار بعض من نقاط البحث أنها تتضمن ببساطة تطورات مختلفة عن المفهوم نفسه. فقد استخدمت أنماط الكربوكاتيون لربط تفاعلات من أنماط مختلفة، وهكذا فإن هذه الأنماط الحديثة تشكّل خيوطاً تنساب عبر الهيكل الأساسي. إن الهدف الذي نسعى إليه هو تعرّف هذه الأنماط الأكثر حداثة. نختار منها تلك التي تعدّ أساساً وقاعدة لتعلّم الكيمياء العضوية، ومن ثم دمجها في بناء هيكل هذا الكتاب وذلك بوضعها مكان المادة المحذوفة التي بدا أنها أقل أهمية من المادة الجديدة. إن حجر الزاوية في هذا الهيكل، كما هو دائماً، الأساس المنطقي الذي تعتمد عليه الكيمياء العضوية، وهو لأن السلوك الكيميائي يتعين بالبنية الجزيئية. إن السلوك الكيمياء، أي ما يحدث في الجزيء وفي المكان الذي يحدث فيه يمكن أن يعبر عنه بالسرع النسبية للتفاعلات المتنافسة. تسعى الجزيئات إلى صنع ما هو أسهل لها، فسرعة التفاعلات تتوقف بصورة رئيسة على الفرق الطاقي بين المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية. ولنقرب مفهوم التفاعلية نتفحص البنى المتضمنة ذهنياً والمستخدمة نماذج جزيئية. إن مفهوم البنية الجزيئية يتطور باطّراد، ويجب أن يعكس تفسير السلوك الكيميائي ذلك.

جميع الأنواع التي تشترك في التفاعل الكيميائي مثل المواد المتفاعلة والمنتجات والحالة الانتقالية تتذوب solvated في المحلول. يجب أن يتضمن فحصنا لهذه الأنواع المشاركة أي جزيئات من المذيب تساعد في تشكيل البنى وتساعد في تعيين استقراراتها. وهكذا فإننا نبين في الفصل 7 الذي نستخدم فيه مثالاً على دراستنا تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي التي درسها الطلاب لتوّهم كيف أن سير التفاعل يتأثر بالمذيب. لقد بيّنا كيف يمكن أن يكون تأثير المذيب هائلاً وبيّنا أن وجود المذيب يمكن أن يسرّع التفاعل أو يبطئه بعامل يصل إلى 10^{20}، كما بيّنا أن تغيير مذيب بآخر يمكن أن يغير سرعة التفاعل بمليون مرة. ويتعرف الطلاب في الوقت نفسه وفي الفصل 7 الارتباط الثانوي. وهم يتعلمون أن قوى مثل الأيون ـ ثنائي القطب وثنائي القطب ـ ثنائي القطب وقوى فاندرفالس تكون أكثر أهمية من تأثيرات المذيب. يتعلم الطلاب كذلك أن هذه القوى لا تقوم بفعلها بين الجزيئات المختلفة فحسب بل بين الأجزاء المختلفة من الجزيء نفسه، فالارتباط الثانوي يلعب دوراً رئيساً في أشكال الجزيئات الضخمة من البروتينات والـ DNA، هذه الأشكال التي تعين بدورها الخواص الحيوية لهذه الجزيئات. تقوم القوى التي تسعى لإذابة المُذاب في المذيب بجعل حلزون الـ DNA مضاعفاً وتمكن الأنزيم من الإمساك بالركيزة.

ويزداد وضوح ضرورة أن تكون البنية الجزيئية ثلاثية الأبعاد. وللتأكد من ذلك، لمساعدة الطلبة وإرشادهم في هذا المجال المعقد من الكيمياء العضوية أدخلنا مبادئ الكيمياء الفراغية. عرضنا في الفصل 4 مبادئ الكيمياء الفراغية وأوردنا في الفصل 10 بعض التصورات عن الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية، وأوضحنا كيف تستطيع الكيمياء الفراغية مساعدتنا في فهم آلية التفاعلات، وكيف يمكن استخدام هذا الفهم في التحكم بنتيجة التفاعل، أما لماذا نقوم

بممارسة هذا التحكم فلأن الانتقائيــة الفراغيــة للتفــاعلات الحيويــة تتطلــب انتقائيــة فراغيــة متكافئــة لاصطنــاع العقــاقير والهرمونات والفيرومونات.

يجد الطلاب في الفصل 32 أن ما تعلموه عن الانتقائية الفراغية والانتقائية النوعيــة لا يمكــن تطبيقــه كيميائيــاً فراغيــاً على جزيئات مختلفة فحسب، بل يمكن تطبيقه كيميائياً فراغياً على أجزاء مختلفة من الجزيء نفسه. إنهــم يجــدون أن أقسام الجزيء يمكنها أن تكون متكافئة كيميائياً فراغياً وألا تكون كذلك. وإن عليهم أن يكونــوا قــادرين علــى التمييز بينها إذا ألمّوا بمواضيع أخرى مختلفة مثل مطيافية NMR وتفاعلات الأكسدة والإرجاع الحيوية. يجــب علــى الطــلاب أن يتعلموا مفاهيم اللواجن والوجوه المولدة للتخايل والمولدة للاّتخايل.

نبيّن في الفصل 29 أن الكيمياء ثلاثية الأبعاد تذهب أبعــد ممــا كــان يعتقــد، أي أنهــا كيميــاء فراغيــة فحــس. تعلــم الطلاب في هذه النقطة شيئاً ما التأثيرات في فعالية العوامــل القطبيــة والعوامــل الفراغيــة والمذيــب. غيــر أن هنــاك سمة feature بنيوية أخرى يجب أخذها في الحسبان، ألا وهي العلاقة الموضوعية بين الذرات والجزيئــات المتفاعلــة. أصبــح وجود الذرات والجزيئات المتفاعلة في مواضعها الصحيحة العامل الأقوى في تعيين سرعة التفاعل ومنتجاته.

ندرس كذلك في الفصل 29 تفاعلات من مواضيع مختلفــة، تفــاعلات تبــدو غيــر متشــابهة إلا أنهــا تملــك جميعهــا خاصية مشتركة وهي أنها تنتظم قبل التفاعل في مواضعها الصحيحة تماماً ممهــدة لحــدوث التفــاعل. يمكــن أن تتثبت على جزيء الأنزيم بارتباط ثانوي، ويمكنها أن تتثبت في الكرة التساندية للمعدن الانتقالي، حتى يمكنها أيضاً أن تكوّن زمرتين وظيفيتين في الجزيء الواحد. والآن وقد اقترب الكاشف والركــيزة مــن بعضهمــا فقــد أصبحــا ولــو مؤقتــاً مــن مكونات الجزيء نفسه. وعندما يتفاعلان فإنهما يحققان تفوقاً على المواد المتفاعلة المنفصلة. وتكون النتيجــة حــدوث تفاعل سريع جداً يمتاز بكميات فراغية خاصة.

يدعى العامل الذي يجعل كل ذلك ممكناً السيمفوريا، وهي تعني تقريــب المــواد المتفاعلــة بعضهــا إلــى بعــض فــي علاقة مكانية خاصة. أدخلنا في الفصل 29 هذا المفهوم مع مجموعة من التفاعلات التــي يمكننــا أن نــرى ونقيــس فيهــا بسرعة التأثيرات السيمفورية، فهذه التفاعلات تتضمن تأثيرات الزمر المجاورة التي لا يتطلب تقريباً من بعضها أكثر مــن دوران حول الروابط كربون ـ كربون. بعد ذلك نتفحص التحفيز بمعقــدات المعــادن الانتقاليــة، وهاتــان العمليتــان مــن حيث المبدأ من النوع نفسه عدا أن المواد المتفاعلة هنا تمسك بالمعدن الانتقالي وليــس بــالكربون، كمــا فــي تــأثيرات الزمرة المجاورة التقليدية فإن كليهما يبديان تسريعاً للتفاعل، علماً بأن التفاعل دون حفّاز لا يحدث البتة. كمــا يبديــان آثاراً كيميائية فراغية عميقة. وأخيراً نناقش التحفيز بالأنزيمات ونشير إلى التشابه المذهل مــع فعــل المعــادن الانتقاليــة. يعد الأنزيم أكثر تعقيداً من المعقــد المعدنــي، ويربــط الركــيزة والكاشــف بقــوى مختلفــة، ولكنهمــا مــن حيــث المبــدأ متشابهان، فكلاهما يقربان الكواشف من بعضها بحيث تجعلها قريبة وفي مواضعها الصحيحة.

تنمو الكيمياء العضوية بوتيرة عالية ولكن طلابنا يأتون إلينا اليوم بمعرفة عن الكيمياء لا تزيد كثيراً عمــا كــانت عليــه في الماضي. يجب الأخذ بيدهم بعناية عبر طرق أدغال ووهلر Wöhler's Jungle لكــي لا يضيعــوا. يجــب أن نطلعهــم على العلاقات بين الحقائق المختلفة والنظريات التي تعلموها. يجب أن يتحققوا أن ما نعرف أكثر وأكــثر عمــا يحــدث فعلاً، ما هو في الحقيقة إلا تفسيرات مختلفة للعوامل الأساسية نفسها. لقد حاولنا الإشارة إلى هــذه الخيــوط التــي تمــر عبر الكيمياء العضوية. إننا نقود الطلاب حيث يمكننــا فعــل ذلــك ليفهمــوا الكيميــاء العضويــة بأنفســهم وذلــك بحلهــم المسائل. لقد أدخلنا المادة الجديدة بأسلوب وجدنا معه أن الطلاب يستطيعون فهمها وتمثلها. وبمجرد تقديمنــا لمبــدأ

ما فإنه يستعمل ويعاد استعماله. لا نستطيع في الكتب المعدّة للمبتدئين إلا تغطية جزء يسير من هذا الحقل الواسع. ولكن ما نأمله في عملنا هذا هو تقديم عمل جيد لما ندرسه.

استعملنا في هذا الكتاب الألوان* كما فعلنا في الطبعة السادسة، حاولنا عمل ذلك بعد تفكير وإمعان، لم نفعل ذلك لجعل الكتاب جذاباً ـ على الرغم من أن ذلك قد حدث فعلاً ـ بل لمساعدة الطلاب على التعلم. لوّنا المعادلات والمنحنيات والأشكال، لجذب الانتباه إلى التغيرات الحادثة، وتوضيح الآليات وللتأكد من هوية الجسيمات الحاملة للسلسلة في التفاعل السلسلي، ووسم الوحدات البنيوية بصورة تجعل من الممكن تتبعها عبر سلسلة من التفاعلات. كنّا منهجيين إلى المدى الذي كان يمكننا فيه تحقيق ذلك. فمثلاً لوّنت الزمر المغادرة عموماً باللون الأحمر، بينما لوّنت النوكليوفيلات باللون الأزرق، ولهذا السبب فإن الروابط التي تمثل الأشفاع الالكترونية قد حذفت أو ثبتت. وللبرهان على أهمية الكيمياء ثلاثية الأبعاد فقد ضُمّن الكتاب 170 صورة للنماذج الجزيئية، ليرى الطلاب أشكال الجزيئات التي يتعاملون معها ولإضفاء الواقعية على الصيغ التي يكتبونها، ونحن نأمل أن نعطيهم إحساساً بجمال البنى التي تعد أساساً للكيمياء العضوية سواء نظر إليها من حيث كونها أشياء أو إبداعات ذهنية.

ليس من الخيال أن نقول أننا نعيش في عصر الكربون. ففي كل يوم تلفت الصحف انتباهنا إلى مركبات الكربون مثل الكولسترول ومتعددات الشحوم غير المشبعة، هرمونات النمو والستيرويدات، والمبيدات الحشرية والفيرومونات والمسرطنات والأدوية الكيميائية والـ DNA والمورثات. تحدث الحروب بسبب البترول. كارثتان تهددانا، وكلاهما تأتيان من تراكم مركبات الكربون في الجو: أولاهما استنزاف طبقة الأوزون الذي يعود سببه الأساسي إلى مركبات كلورو فلورو الكربون، وثانيتهما تأثير البيت الزجاجي (الدفيئة) الذي ينتج عنه تزايد نسبة الميتان ومركبات كلورو فلورو الكربون وثنائي أكسيد الكربون في الجو، ويعد الأخير الأكثر أهمية. وللتأكيد على أهمية المشاكل التي تواجه كوكبنا، درسنا في الفصل 2 كيمياء استنزاف طبقة الأوزون، درسنا تفاعلين من تفاعلات الجذور الحرة السلسلية التي درسها الطلاب للتو. درسنا في الفصلين 3 و 6 تأثير الدفيئة ودور النباتات والحيوانات والاحتراق في تعيين توازن ثنائي أكسيد الكربون في الجو.

ربما كان يوجد مدلول رمزي لاختيار جزيء الماس، وهو أحد الأشكال المتأصلة للكربون جزيئاً لعام 1990 وقد تفوق عليه الكربون المتأصل الجديد C_{60} والمسمى بكمنسترفولليرين buckminsterfullerene الذي أحدث ضجة في عالم الكيمياء لم يعرف مثيلها منذ أيام كيكوليه. علينا أن نوصل للطلبة شعور الإثارة فيما يتعلق بكيمياء مركبات الكربون. وهذا هو ما يهدف إليه هذا التعليم.

روبرت ثورنتون موريسون *Robert Thornton Morisson*
روبرت نيلسون بويد *Robert Nilson Boyd*

* النسخة الانكليزية التي ترجم عنها هذا الكتاب ملونة. (المترجمون).

شـكــــر وتقديـــــر Acknowledgment

نشكر مخابر سادتلر Sadtler للبحث من أجل أطياف IR و CMR التي تحمل علامة سادتلر، ونشكر لجنة معطيات IR في اليابان من أجل أطياف IR التي تحمل علامة IRDC، وكذلك نشكر الأشخاص التالية أسماؤهم لسماحهم بإعادة طباعة بعض المواد: البروفيسور جورج أ. أولاه George A. Olah للشكل 6.5، جامعة كورنل Cornell للشكل 1.5، وناشري مجلة الجمعية الكيميائية الأمريكية للأشكال 6.5 و 23.17 و 24.17، وشركة والت ديزني للشكل 20.13، ومخبر الرسوم الحاسوبية في جامعة كاليفورنيا (سان فرانسيسكو) للصورة في الصفحة الأولى من الفصل 36 وصورة الغلاف، ونخص بالشكر إيرفنغ غيس Irving Geis للشكل 8.36. نشكر أيضاً إيلنغ كوربوريشن Ealing Corporation لسماحها لنا بزيارة مكاتبها لتصوير النماذج الجزيئية في الأشكال 6.36 و 7.36 و 13.36.

نشكر كذلك مايكل فريمان Michael Freeman لصوره الرائعة وللسرور الذي غمرنا به ونحن نراقبه يعمل. نشكر بحرارة كريستين شاروك Christine Sharrock من مجلة أوميغا ساينتيفيك Omega Scientific التي رعت مرة أخرى إخراج هذا الكتاب من مخطوطته وإكمال صفحاته وأثبتت أنها رفيقة شجاعة في كل الأوقات.

نشكر وبحرارة كما تعودنا دائماً بيفرلي سميث Beverly Smith الذي أخذ الأمليات المشوهة والمسودات المكتوبة دون عناية وحضّر منها مخطوطة متقنة وجميلة.

ر.ث.م *R.T.M*

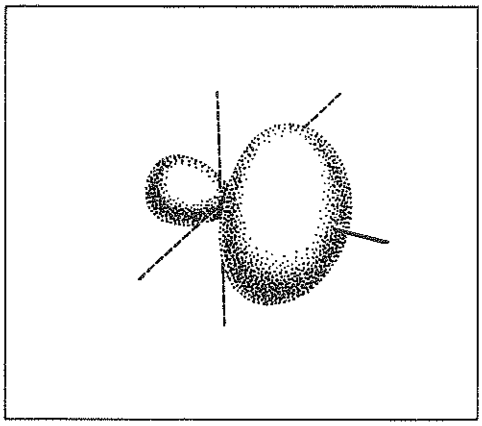
ر.ن.ب *R.N.B*

الكيمياء العضوية

Organic Chemistry

PART ONE القسم الأول

The Fundamentals الأســاســيات



1

البنيـــة والخــــــواص Structure and Properties

1.1 الكيميـاء العضـوية Organic chemistry

الكيمياء العضوية هي كيمياء مركبات الكربون.

إن هذه التسمية المضللة «عضوية» كلمة تراثية موروثة من الأيام التي كانت تصنف فيها المركبات تبعاً لمصادرها إلى فئتين، لا عضوية وعضوية، فالمركبات اللاعضوية هي تلك التي كان يحصل عليها من الفلزات، والمركبات العضوية هي تلك التي كان يحصل عليها من المصادر النباتية والحيوانية، وبتعبير آخر، تلك التي كان يحصل عليها من المواد التي تنتجها المتعضيات الحية. وبالفعل ظل الكثير من الكيميائيين، حتى نحو عام 1850، يعتقدون أن أصل المركبات العضوية يجب أن يعود إلى المتعضيات الحية، وبالتالي لا يمكن تحضيرها من مواد لا عضوية.

تتصف جميع هذه المركبات ذات الأصول العضوية بصفة مشتركة هي الاحتواء على عنصر الكربون. ولقد وجد من المناسب الاحتفاظ بمصطلح «عضوية» لوصف هذه المركبات والمركبات المماثلة لها حتى بعد أن أصبح جلياً أنه ليس من الضروري الحصول عليها من مصادر حية وأنه يمكن تحضيرها مخبرياً. وهكذا، استمر هذا التقسيم (التفريق) بين المركبات اللاعضوية والمركبات العضوية حتى يومنا هذا.

ورغم أن العديد من مركبات الكربون في الوقت الحاضر ما زال من الأسهل عزلها من المصادر النباتية والحيوانية إلا أن أغلبها يحضر بالاصطناع الكيميائي. تصطنع هذه المركبات من مواد لا عضوية مثل الكربونات أو السيانات، ولكن غالباً ما تصطنع من مركبات عضوية أخرى. يوجد مصدران كبيران للمواد العضوية يحصل منهما على المركبات العضوية البسيطة، وهما: النفط والفحم الحجري. (كلاهما «عضوي» تشكل منذ القِدم، من تفسخ النباتات والحيوانات). تستخدم هذه المركبات البسيطة كوحدات بناء لتصنيع المزيد من المركبات الأكبر والأكثر تعقيداً.

إن النفط والفحم الحجري وقود أحفوري (مستحاثي) fossil fuels، توضّع خلال آلاف السنين، وهو غير متجدد. يستهلك هذان المصدران (خاصة النفط) بمعدل خطير لتلبية متطلباتنا من الطاقة المتزايدة باستمرار. ويدخل اليوم، أقل من (10%) عشرة بالمائة من النفط المستهلك في الصناعات الكيميائية؛ في حين يحرق أغلبه ببساطة لتوليد الطاقة.

ولحسن الحظ، يوجد مصادر بديلة للطاقة ـ شمسية، جيوحرارية، رياح، أمواج، المد والجزر، الطاقة النووية ـ لكن أين يمكننا الحصول على مصادر بديلة للمواد العضوية الخام؟ من المحتمل، طبعاً، أنه علينا الذهاب إلى المكان الذي نشأ منه الوقود الأحفوري ـ الكتلة الحيوية the biomass لكن هذه المرة مباشرة دون تدخل آلاف السنين. إن الكتلة الحيوية biomass متجددة ويمكن باستخدامها بشكل مناسب أن تدوم على هذا الكوكب طالما بقينا. ويقترح في ذات الوقت أن: النفط أكثر قيمة من أن يحرق.

ما هو الشيء الخاص بمركبات الكربون الذي يجعلها مختلفة عن جميع مركبات العناصر الأخرى التي تفوق المائة في الجدول الدوري؟ جزئياً، على الأقل، يبدو أن الجواب هو: يوجد الكثير الكثير من مركبات الكربون، التي يمكن أن تكون جزيئاتها كبيرة جداً وشديدة التعقيد.

إن عدد المركبات التي تحوي الكربون أكبر بعدة مرات من عدد تلك التي لا تحوي الكربون. وقد قُسِّمت هذه المركبات العضوية إلى طوائف، الأمر الذي ليس له ما يقابله في مجال المركبات اللاعضوية.

يعرف الآن جزيئات عضوية تحوي آلاف الذرات، إن ترتيب الذرات، حتى في الجزيئات الصغيرة نسبياً، يمكن أن يكون شديد التعقيد. ومن كبريات المسائل في الكيمياء العضوية هو معرفة كيفية ترتيب الذرات في الجزيئات، وهذا بهدف تحديد بنية المركبات.

هنالك سبل عديدة يمكن للجزيئات المعقدة، من خلالها، أن تتحطم أو تعيد ترتيب ذاتها، مؤدية بذلك إلى جزيئات جديدة؛ كذلك هنالك سبل عديدة تمكن من إضافة ذرات إلى تلك الجزيئات، أو استبدال ذرات جديدة بذرات قديمة. ويكرس أكبر قدر من الكيمياء العضوية لمعرفة نوعية هذه التفاعلات وكيف تحدث، ثم كيف يمكن استخدامها لتحضير مركبات نريدها.

ما هو المميز للكربون الذي يجعله قادراً على تشكيل مركبات كثيرة هكذا؟ جاء الجواب على هذا السؤال من كيكوليه A.Kekulé عام 1854 خلال رحلة باص في لندن.

«إحدى أمسيات الصيف اللطيفة، كنت عائداً في آخر باص، خارجاً، كالمعتاد، خلال شوارع العاصمة المتصحِّرة، والتي تعج بالحياة في أوقات أخرى؛ وقعتُ في حلم يقظة أو نظرة، تراقصت الذرات أمام عينيّ... رأيت كيف غالباً ما تتحد ذرتان صغيرتان لتشكل زوجاً وكيف تعانق ذرة كبيرة ذرتين صغيرتين وكيف تمسك ذرة كبيرة ثلاث أو حتى أربع ذرات بينما جميعها تدور في رقصة طائشة. ورأيت كيف شكلت الذرات الكبيرة سلسلة... وهكذا أمضيت قسطاً من الليل أرسم على الورق فصول من هذا الحلم». — أوغست كيكوليه، 1890.

يمكن أن تترابط ذرات الكربون ببعضها لدرجة لا يمكن أن تقوم بها ذرات أي عنصر آخر. تستطيع ذرات الكربون تشكيل سلاسل من آلاف الذرات، وكذلك حلقات من جميع القياسات. ويمكن أن تملك السلاسل أو الحلقات فروعاً أو تصاليات. وترتبط بذرات الكربون في هذه السلاسل أو الحلقات، ذرات أخرى، كذرات الهيدروجين بشكل رئيسي، وأيضاً ذرات الفلور والكلور والبروم واليود والأكسجين والآزوت والكبريت، والفسفور، والكثير غيرها. (انظر، على سبيل المثال، السيللوز، الفقرة 11.35؛ اليخضور، الفقرة 1.30؛ والأوكسيتوسين، الفقرة 8.36).

يوافق كل ترتيب مختلف للذرات، مركباً مختلفاً ويتمتع كل مركب بصفات كيميائية وفيزيائية خاصة به. وهكذا فليس مستغرباً أن يبلغ عدد مركبات الكربون المعروفة الآن أكثر من عشرة ملايين مركب، وأن هذا العدد يزداد حوالي نصف مليون مركب سنوياً. وليس مستغرباً أن تكون دراسة هذه المركبات هي مجال خاص.

إن الكيمياء العضوية مجال بالغ الأهمية للتقانة: إنها كيمياء الأصبغة والأدوية، الورق والحبر، الدهانات والبلاستيك، المحروقات والعجلات المطاطية، إنها كيمياء الغذاء الذي نأكل والثياب التي نلبس.

والكيمياء العضوية أساسية بالنسبة للعلوم الحيوية والطبية. وبالإضافة إلى الماء، فإن المتعضيات الحية تتكون بشكل رئيس من مركبات عضوية، وجزيئات «البيولوجيا الجزيئية» هي جزيئات عضوية. وهكذا فإن البيولوجيا على المستوى الجزيئي هي كيمياء عضوية. وليس من المستبعد القول إننا نعيش في عصر الكربون. تحمل لنا الصحف كل يوم أنباء مركبات الكربون: كولسترول، دهون متعددة غير مشبعة، هرمونات نمو وستيروئيدات، مبيدات حشرية وفرمونات pheromones، مسرطنات ومواد العلاج الكيميائي، DNA والمورثات (جينات). قامت الحروب وابتلينا بكارثتين توأم، نشأت كلتاهما من تراكم مركبات الكربون في الغلاف الجوي: استنزاف طبقة الأوزون بشكل أساسي نتيجة طرح مركبات كلورو فلورو الكربون، وتأثير ظاهرة الدفيئة الزجاجية greenhouse effect، الناتجة عن الميتان ومركبات كلورو فلورو الكربون، والأهم من ذلك مركب ثنائي أوكسيد الكربون. وربما هو أساسي أن تختار مجلة العلوم عام 1990 الماس جزيء العام، وهو شكل متآصل للكربون. وأن يكون الخيار عام 1991 شكلاً متآصلاً ثانياً للكربون اكتشف حديثاً وهو بوكمنستر فوللرين C_{60}، الذي خلق إثارة في عالم الكيمياء لم تعرف كما قيل «منذ أيام كيكوليه».

2.1 النظرية البنيوية The structural theory

«في هذه الأيام جعلتني الكيمياء العضوية أفقد عقلي، فهي تبدو لي مثل غابة استوائية بدائية، مليئة بالأشياء الرائعة، أدغال مخيفة لا متناهية، لا يجرؤ المرء على الدخول إليها لأنه لا يبدو هناك سبيل للخروج منها» — فريدريش فوهلر، 1835.

كيف يمكن لنا أن نبدأ بدراسة موضوع بهذه الغاية من التعقيد؟ هل الكيمياء العضوية اليوم كما رآها فوهلر Wöhler منذ قرن ونصف مضت؟ الغابة ما زالت هناك ـ معظمها غير مكتشف ـ وما زال فيها أشياء مميزة أكثر مما حلم فوهلر Wöhler. ولكن، طالما لا نسرح بعيداً ولا سريعاً فإننا نستطيع الولوج دون مخافة أن نضل السبيل، لإننا نملك الخارطة **النظرية البنيوية**.

إن النظرية البنيوية هي القاعدة التي جمعت عليها ملايين الحقائق حول مئات آلاف المركبات رُتبت بشكل منظّم. إنها الأساس الذي يمكن أن نستخلص منه تلك الحقائق وتُفهم.

فالنظرية البنيوية هي إطار من الأفكار حول كيفية توضع الذرات مع بعضها البعض لتشكيل الجزيئات. إنها تعنى بكيفية ترابط الذرات مع بعضها البعض، وكذلك بالالكترونات التي تربطها. إنها تعنى بأشكال وحجوم الجزيئات المشكلة من هذه الذرات، والطريقة التي تتوزع وفقها الالكترونات الرابطة حولها.

يمثل، غالباً، الجزيء بشكل أو صورة، وأحياناً بعدة أشكال أو نماذج. تمثل النوى الذرية بأحرف أو كرات بلاستيكية، وتمثل الالكترونات التي تربطها بخطوط أو نقاط أو مسامير بلاستيكية. تفيدنا هذه الصور والنماذج البدائية، فقط، إذا أدركنا ما توحي إليه. توضح لنا، في إطار النظرية البنيوية، الكثير عن المركب الذي تمثل جزيئته، وكيف السبيل إلى صنعه وصفاته الفيزيائية المتوقعة مثل نقطة الانصهار، نقطة الغليان والوزن النوعي ونوع المحلات التي يذوب بها، حتى فيما إذا كان ملوناً أم لا؛ وما سلوكه الكيميائي المتوقع ـ نوع الكواشف التي يتفاعل معها المركب ونوع المنتجات المتشكلة وفيما إذا كان يتفاعل بسرعة أم ببطء. نستطيع معرفة كل ذلك حول مركب لم نعهده من قبل، فقط استناداً إلى الصيغة البنيوية ومن فهمنا لما تعنيه تلك الصيغة.

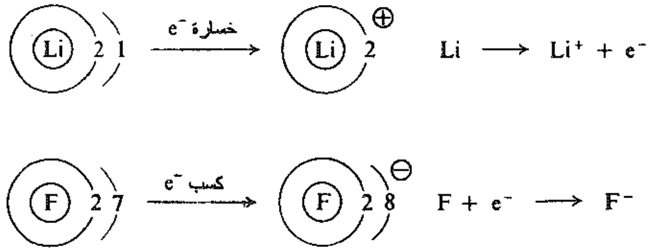
3.1 الرابطة الكيميائية قبل 1926 The chemical bond before 1926

يجب أن يبدأ أي اعتبار لبنية الجزيئات بمناقشة الروابط الكيميائية، تلك القوى التي تربط الذرات ببعضها البعض في الجزيء.

سنناقش الروابط الكيميائية، أولاً، في إطار النظرية التي طورت حتى عام 1926، ومن ثَم في إطار النظرية الحالية. لقد أدى إدخال ميكانيك الكم عام 1926، إلى إحداث تغيير جذري في المفاهيم حول كيفية تشكل الجزيئات. وللملائمة ما زالت اللغة الأقدم والأبسط والتمثيلات التصويرية، تستخدم على الرغم من أن الكلمات والصور تعطي تفسيرات حديثة.

في عام 1916 وصف نوعان من الروابط الكيميائية: الرابطة الأيونية من قبل فالتر كوسل W.Kossel (من ألمانيا)، والرابطة التكافؤية من قبل لويس G.N.Lewis (من جامعة كاليفورنيا). كلاهما، بنى أفكاره على أساس المفهوم التالي للذرة.

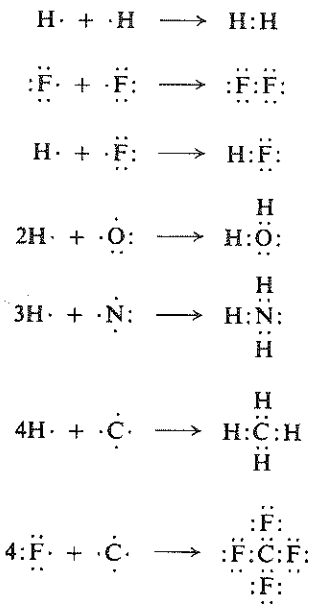
تحاط النوى الموجبة الشحنة بالالكترونات المرتبة في طبقات أو سويات طاقة متطابقة المركز. هنالك عدد أعظمي للالكترونات التي يمكن توضعها في كل طبقة: الكترونان في الطبقة الأولى، ثمانية في الطبقة الثانية، ثمانية أو ثمانية عشر في الطبقة الثالثة، وهكذا. تُبْلَغ الاستقرارية العظمى عندما تكون الطبقة الخارجية مليئة، كما هي الحال في الغازات النادرة. ينشأ كلا نوعي الروابط، الأيوني أو التكافؤي، من ميل الذرات لبلوغ هذا التشكيل الالكتروني المستقر.



تحصل **الرابطة الأيونية من انتقال الالكترونات**، كما في تشكل فلوريد الليثيوم. على سبيل المثال، تملك ذرة الليثيوم الكترونين في طبقتها الداخلية والكتروناً في طبقتها الخارجية أو طبقة التكافؤ؛ يؤدي فقدان الكترون إلى جعل الليثيوم ذا طبقة خارجية مليئة بزوج من الالكترونات. بينما تملك ذرة الفلور الكترونين في الطبقة الداخلية، وسبعة الكترونات في الطبقة الخارجية، طبقة التكافؤ؛ ويؤدي كسب الكترون واحد إلى جعل الفلور ذا طبقة خارجية ممتلئة بثمانية الكترونات. يتشكل فلوريد الليثيوم، بانتقال الكترون من الليثيوم إلى الفلور؛ يصبح الآن الليثيوم يحمل شحنة موجبة، والفلور يحمل شحنة سالبة. يسمى التجاذب الكهرساكن، بين الأيونات متعاكسة الشحنة، الرابطة الأيونية. تكون الروابط الأيونية، نوعية، في الأملاح المشكلة من اتحاد العناصر المعدنية (عناصر كهرجابية) الموجودة إلى أقصى يسار الجدول الدوري، والعناصر اللامعدنية (عناصر كهرسلبية) الموجودة إلى أقصى يمين الجدول الدوري.

تنشأ **الرابطة التكافؤية من تشارك بالالكترونات**، كما في حالة تشكل جزيء الهيدروجين على سبيل المثال. تملك كل ذرة هيدروجين إلكتروناً وحيداً؛ تكمل كلاهما الطبقة الالكترونية الخارجية إلى الكترونين اثنين بعملية تشارك الكترونية. كذلك بالنسبة لذرتي فلور منها سبعة الكترونات في الطبقة الخارجية، تستطيع بلوغ الثمانية الالكترونية

بالتشارك في زوج من الالكترونات وبنفس الطريقة يمكننا ايضاح تشكل HF و H_2O و NH_3 و CH_4 و CF_4. وهنا أيضاً، تكون قوة الترابط قوة تجاذب كهرساكن، لكن هذه المرة بين كل من الالكترونين ولكلتي النواتين.



إن الرابطة المشتركة نوعية لمركبات الكربون وتكون الرابطة ذات الأهمية الرئيسة في الكيمياء العضوية.

مسألة 1.1 أي المركبات التالية تتوقع أن يكون أيونياً وأيها غير أيوني؟ اعطِ بنية الكترونية بسيطة لكل منها، مظهراً فقط، الكترونات طبقة التكافؤ.

(أ) KBr	(جـ) NF_3	(هـ) $CaSO_4$	(ز) PH_3
(ب) H_2S	(د) $CHCl_3$	(و) NH_4Cl	(حـ) CH_3OH

مسألة 2.1 اعطِ بنية الكترونية بسيطة محتملة لكل مما يلي، مفترضاً أنها تكافؤية بشكل تام. افترض أن كل ذرة (طبعاً ما عدا الهيدروجين) تملك ثمانية الكترونية، وأنه يمكن لذرتين أن تشارك بأكثر من شفع الكتروني.

(أ) H_2O_2	(جـ) $HONO_2$	(هـ) HCN	(ز) H_2CO_3
(ب) N_2	(د) NO_3^-	(و) CO_2	(حـ) C_2H_6

4.1 ميكانيك الكم Quantum mechanics

برزت في عام 1926 النظرية التي عرفت بميكانيك الكم التي طورت، في أكثر صورة ذات فائدة للكيميائيين، من قبل شرودنغر E. Schrödinger (من جامعة زيورخ). فقد طور تعابير رياضية لوصف حركة الكترون على أساس طاقته. دعيت هذه التعابير الرياضية بالمعادلات الموجية. حيث اعتمدت على مفهوم أن الالكترونات تبدي خواص ليس فقط جسيمات بل أمواج أيضاً.

تملك المعادلة الموجية سلسلة من الحلول، دعيت بالتوابع الموجية، يوافق كل منها مستوى طاقة مختلف

للالكترون. فمن أجل جميع النظم، بل وأبسطها، يهدر الكثير من الوقت لإجراء الحسابات حالياً ــ ربما يستطيع الحاسوب عالي السرعة، يوماً ما، تغيير ذلك ـ لذا يحصل على حلول تقريبية فقط. وحتى في هذه الحالة، يعطي ميكانيك الكم أجوبة تتوافق جيداً مع الحقائق المقبولة هذه الأيام على أنها أفضل التوجهات لفهم البنى الذرية والجزيئية.

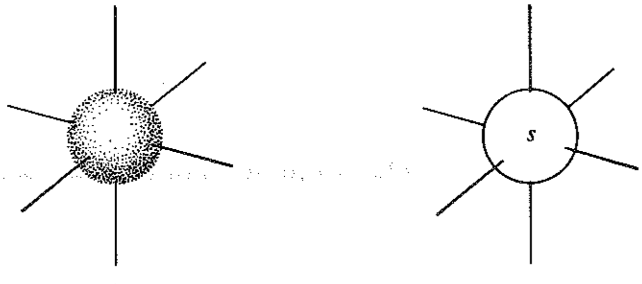
«لقد أظهر لنا الميكانيك الموجي ما يحدث على أعمق مستوى ممكن... لقد أخذ مفاهيم الكيميائي التجريبي ـ الأحاسيس التخيلية التي تراود أولئك الذين عاشوا في مخابرهم وسمحوا لعقولهم أن تعيش ابداعياً على الحقائق التي وجدوها ـ وأظهر كيف يمكن لجميع هذه المفاهيم أن تتماثل مع بعضها البعض، كيف، إذا رغبت، أن جميعها تملك نفس التعليل العقلي، وكيف يمكن لهذه العلاقة المخبأة بينهم أن تظهر في العلن» كولسُن C.A.Coulson، 1951.

5.1 المــــدارات الــــذريـــة Atomic orbitals

لا تستطيع المعادلة الموجية أن تعطينا موقع الالكترون بدقة في أي لحظة معينة، كما لا تستطيع أن تحدد السرعة التي يتحرك بها؟ إنها لا تسمح لنا برسم مدار محدد بدقة حول النواة، ولكنها تعطينا احتمال وجود الالكترون في أي مكان محدد.

يدعى المكان من الفراغ الذي يحتمل وجود الالكترون فيه، **المدار orbital**. وهناك أنواع مختلفة من المدارات؛ مختلفة بمقاساتها وكذلك بأشكالها، وتتوضع حول النواة بطرق محددة. ويتعلق نوع المدار الذي يشغله الكترون بطاقة ذلك الالكترون. إن ما نهتم به هنا هو أشكال هذه المدارات وتوضعاتها بعضها بالنسبة لبعض، لأن هذا الأمر يعين ــ أو بدقة أكبر يمكن أن نعتقد إنه يعين ـ ترتيب الذرات في الجزيء فراغياً، وحتى أنه يمكن أن يساعد في تحديد سلوكها الكيميائي. من المناسب أن نصور الالكترون بشكل سحابة. ويمكن التفكير في هذه السحابة على أنها صورة مشوشة لإلكترون يتحرك بسرعة. إن شكل السحابة هو شكل المدار، والسحابة ليست موحدة أو متجانسة فهي كثيفة في المواقع التي يكون احتمال وجود الالكترون فيها كبيراً، أي في المواقع التي تكون فيها الشحنة السالبة الوسطية، أو الكثافة الالكترونية، أعظم ما يمكن.

لنرى ماهية أشكال بعض المدارات الذرية. يدعى المدار الذري في السوية الطاقية الأخفض؛ المدار 1s. وهو كرة ينطبق مركزها على نواة الذرة، كما هو موضح في الشكل 1.1. وليس للمدار حدود محددة طالما كان هناك احتمال؛ ولو كان ضئيلاً جداً، أن نجد الالكترون منفصلاً عن الذرة ــ أو حتى أن نجده

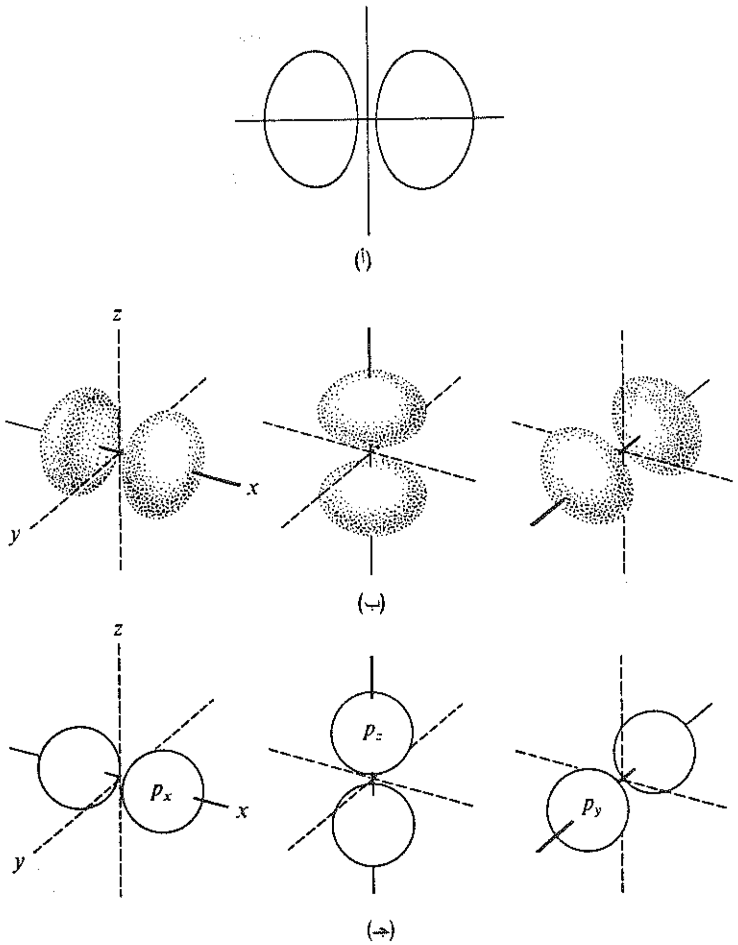


الشكل 1.1 : المدارات الذرية: المدار *s* النواة في المركز

عند بعض الذرات الأخرى! مع ذلك فإن هذا الاحتمال يتناقص بسرعة كبيرة بعد مسافة معينة من النواة، وهكذا، فإن توزع الشحنة يمثل جيداً بوساطة السحابة الالكترونية في الشكل (1.1 أ). وللتبسيط، يمكن أن نمثل المدار كما في الشكل (1.1 ب)، حيث يحدد الخط المستمر المغلق المنطقة التي يقضي فيها الالكترون (لنقل 95%) من وقته.

وفي السوية الطاقية التي تلي ذلك يوجد المدار $2s$. وهذا المدار هو أيضاً كرة ينطبق مركزها على النواة الذرية. وهو، طبعاً، أكبر من المدار $1s$: وتعزى الطاقة الأعلى (الاستقرار الأقل) إلى المسافة الوسطية الأكبر بين الالكترون والنواة، وما ينتج عن ذلك من تناقص في التجاذب الكهرساكن. (فكّر بالعمل الواجب بذله ـ الطاقة التي يجب إعطاؤها للمنظومة ـ لإزاحة إلكترون بعيداً عن النواة ذات الشحنة المعاكسة له).

ويلي ذلك المدار ثلاثة مدارات متساوية الطاقة تدعى المدارات $2p$، موضحة في الشكل 2.1. إنه يتألف من انتفاخين تقع بينهما النواة. إن محور كل مدار $2p$ يتعامد مع محوري المدارين الآخرين، ويفرّق بينهما باستخدام الأسماء $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$، حيث تشير x و y و z إلى المحاور الموافقة.



الشكل 2.1 : المدارات الذرية: مدارات p، تتعامد المحاور مع بعضها. (أ) مقطع عرضي يبين انتفاخي مدار مفرد. (ب) شكل تقريبي على هيئة زوجين من القطوع الناقصة المشوهة. (جـ) تمثيل على هيئة كرتين غير متماستين تماماً.

6.1 التشكيل الالكتروني. مبدأ الاستبعاد لباولي
Electronic configuration. Pauli exclusion principle

هنالك عدد من القواعد التي تعين كيفية توزع الالكترونات في الذرة، أي تعين التشكيل الالكتروني لذرة ما.

إن أهم هذه القواعد هو **مبدأ الاستبعاد** الذي وضعه العالم باولي، وينص: أنه لا يمكن لأكثر من الكترونين شغل أي مدار ذري واحد، ويجب أن يكون لهذين الالكترونين لفان ذاتيان **متعاكسان** (spins). ويقال عن الالكترونين اللذين لهما لف ذاتي متعاكس أنهما متزاوجان، أما الالكترونان المتماثلان باللف الذاتي فيميلان إلى الابتعاد بعضها عن بعض قدر المستطاع. وهذا الميل هو الأكثر أهمية من بين العوامل التي تعين أشكال وخواص الجزيئات.

لقد طور مبدأ الاستبعاد العالم ولفغانغ باولي الابن في عام 1925 (في معهد الفيزياء النظرية، هامبورغ، ألمانيا) وقد دعي حجر الزاوية في الكيمياء.

يعطينا الجدول 1.1 التشكيل الالكتروني للعناصر العشرة الأولى في الجدول الدوري ويمكن أن نرى أن المدار الالكتروني لا يُشغل قبل أن تمتلىء المدارات ذات الطاقة الأدنى منه (مثلاً يمتلىء $2s$ بعد $1s$، و $2p$ بعد $2s$).

الجدول 1.1 : التشكيل الالكتروني

	$1s$	$2s$	$2p$		
H	(·)				
He	(··)				
Li	(··)	(·)	○	○	○
Be	(··)	(··)	○	○	○
B	(··)	(··)	(·)	○	○
C	(··)	(··)	(·)	(·)	○
N	(··)	(··)	(·)	(·)	(·)
O	(··)	(··)	(··)	(·)	(·)
F	(··)	(··)	(··)	(··)	(·)
Ne	(··)	(··)	(··)	(··)	(··)

ونلاحظ، كذلك، أن مداراً ما لا يُشغل بزوجين من الالكترونات حتى تشغل المدارات الأخرى ذات الطاقة المتكافئة له بالكترون واحد (المدارات $2p$ مثلاً). تؤلف الالكترونات $1s$ الطبقة shell الأولى التي تستوعب الكترونين، تتألف الطبقة الثانية التي تتسع لثمانية الكترونات من المدارات $2s$ و $2p$. العناصر التي تلي العشرة الأولى فإنها تحوي طبقة ثالثة تتألف من المدارات $3s$ والمدارات $3p$، وهكذا.

مسألة 3.1 (أ) اكتب التشكيلات الالكترونية للعناصر الثمانية التالية في الجدول الدوري (من الصوديوم إلى الآرغون). (ب) ما هي العلاقة الموجودة بين التشكيل الالكتروني والعائلة الدورية. (جـ) ثم بين التشكيل الالكتروني والخواص الكيميائية للعناصر.

7.1 المـــدارات الجزيئيـــة Molecular orbitals

في الجزيئات، كما في الذرات، تشغل الالكترونات المدارات وفق نفس القواعد تقريباً. تعد هذه المدارات الجزيئية متمركزة حول عدة نوى، وربما تغطي الجزيء بكامله؛ ويكون توزع الالكترونات والنوى هو التوزع الذي يـؤدي إلـى الجزيئة الأكثر استقراراً.

لتطويع المعالجات الرياضية الهائلة والمعقدة توضع عموماً فرضيتان بقصد التسهيل هما: (أ) يتوضع كل زوجين مـن الالكترونات في الأساس بالقرب من نواتين فقط، (ب) أن أشكال المدارات الجزيئية المتوضعة وطريقة توضعها بالنسـبة لبعضها تتعلق ببساطة بأشكال وطريقة توضع المدارات الذرية للذرات المكونة للجزيء.

إن فكرة المدارات الجزيئية المتوضعة ـ أو ما يمكن أن نسـميه المـدارات الرابطـة ـ ليسـت فكـرة سـيئة، لأن هـذه الطريقة في التقريب قد نجحت رياضياً في أغلب الجزيئات (وليس في جميعها). وكذلك فإن هذه الفكـرة تـوازي إلـى درجة كبيرة المفهوم التقليدي عند الكيميائيين للرابطة بوصفها قوة تعمل بين ذرتين ومستقلة تمامـاً عـن بقيـة الجـزيء؛ ومن الصعب القول أنه عن طريق المصادفة أن هذا المفهوم قد خدم جيداً مئات عدة من السنين. ومما يثير الاهتمام، أن الجزيئات الاستثنائية التي لم تفلح فيها الصيغ التقليدية، لم تنجح أيضاً مقاربة المـدارات الجزيئيـة المتوضعـة فـي تفسـير سلوكها الشاذ، (حتى أننا سنجد في هذه الحالات، انه يمكن التعامل معها بالقيام بتلاؤم بسـيط للصيـغ التقليديـة، هـذا التلاؤم يوازي هنا أيضاً طريقة التقريب الرياضي).

أما الفرضية الثانية للعلاقة بين المدارات الذرية والمدارات الجزيئية، فهي معقولة جداً، كما سيتبين من الفقرة التالية. ولقد وجدت مفيدة جداً، عند الضرورة إلى أن مدارات ذرية من أنواع معينـة قـد أوجـدت بقصـد إبقـاء هـذه الفرضيـة قائمة.

8.1 الـــرابطـــة المشـــتركـــة The covalent bond

لندرس الآن تشكل جزيء ما. وللتبسيط سنصور الأمر كأنه يحدث نتيجة إلتحام الـذرات المفـردة، بـالرغم مـن أن أغلب الجزيئات لا تتشكل بهذه الطريقة. إننا نقوم بصنع نماذج للجزيئات من الخشب أو بوساطة الكـرات البلاسـتيكية تمثل مختلف الذرات؛ وتدلنا مواقع الثقوب ووصلات التثبيت كيف نجمعها بعضها مع بعض. وسنقوم بنفس الأسلوب، بصنع نماذج تخيلية للجزيئات باستخدام ذرات تخيلية؛ إن مواقع المدارات الذرية ـ بعضها تخيلي ـ سـتدلنا إلـى طريقـة تجميع هذه الذرات بعضها مع بعض.

ولكي تتشكل رابطة مشتركة، يجب أن تتوضع ذرتان بحيث يتراكب overlap أحد مدارات واحدة منهما مع مـدار الذرة الأخرى، ويجب أن يشغل كل مدار إلكتروناً مفرداً. وعندما يحدث ذلك يندمج المداران الذريان مشكلين مـداراً رابطاً مفرداً يُشغله كلا الالكترونين. ويجب أن يكون للالكترونين اللذين يشغلان مداراً رابطاً بلف ذاتـي متعـاكس، أي يجب أن يكونا زوجين. ويكون المدار الرابط متاحاً بكليته لكل من الالكترونين، ويجب أن نفترض أنه ينتمي لكل مـن نواتي الذرتين.

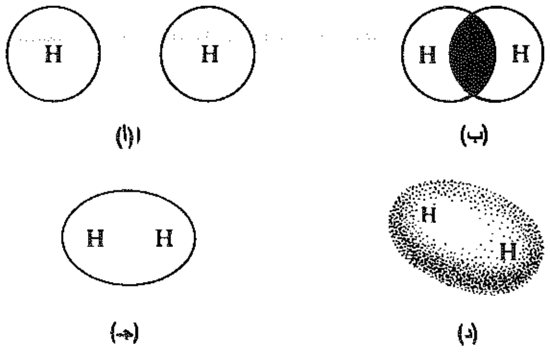
يوافق هذا الترتيب للالكترونات والنوى، طاقة أقل ـ أي استقرار أكـبر ـ مـن الـترتيب المـوافـق للـذرات المعزولـة؛ وبالنتيجة، فإن تشكل الرابطة يترافق بتحرر الطاقة. يدعى مقدار الطاقة (لكل مول) المعطى عند تشكل رابطة (أو مقـدار الطاقة اللازم تقديمه لكسر الرابطة) طاقة تفارق الرابطة bond dissociation energy. ففـي حالـة زوجيـن مـن الـذرات تكون الرابطة أقوى كلما كان التراكب بين المدارات الذرية أكبر.

ما الذي يعطي الرابطة المشتركة قوتها؟ إنه التزايد في التجاذب الكهرساكن. يكون لكل إلكترون في الذرات المعزولة مجذوباً ـ وجاذباً ـ لنواة موجبة واحدة. أما في الجزيء، فيكون كل إلكترون مجذوباً إلى نواتين موجبتين اثنتين وكذلك جاذباً لهما.

إنه مفهوم التراكب الذي يوفر الجسر التخيلي بين المدارات الذرية والمدارات الرابطة. يعني تراكب المدارات الذرية أن المدار الرابط يشغل معظم المنطقة من الفراغ التي كان يشغلها المداران الذريان كلاهما. وبالنتيجة يستطيع الكترون ذرة ما، ولمدة طويلة، البقاء في موقعه الأصلي المفضل بالنسبة إلى نواته، وبنفس الوقت يشغل موقعاً مفضلاً مشابهاً بالنسبة إلى النواة الثانية، وينطبق الأمر ذاته، بالطبع، على الالكترون الآخر.

لقد درس التراكب الأعظمي لأول مرة لينوس باولينغ L. Pauling عام 1931 (في معهد كاليفورنيا للتقانة)، وقد صنف في درجة أدنى من مبدأ الاستبعاد من حيث أهميته لفهم البنية الجزيئية.

وكما في مقالنا الأول، لندرس تشكل جزيء الهيدروجين، H_2، من ذرتي هيدروجين، تملك كل ذرة هيدروجينية الكتروناً واحداً، يشغل المدار $1s$. كما رأينا فإن المدار $1s$ هو كرة ينطبق مركزها على نواة الذرة. ولكي تتشكل الرابطة، يجب أن تقترب النواتان إلى درجة تكفي لحدوث تراكب المدارات الذرية (شكل 3.1). وفي حالة الهيدروجين تكون المنظومة في حالة الاستقرار الأعظمي عندما تكون المسافة بين النواتين مساوية 0.74 Å، تدعى هذه المسافة "طول الرابطة" bond length، يتوازن عند هذه المسافة التأثير الاستقراري للتراكب تماماً مع قوة تدافع بين النواتين المتماثلتي الشحنة. يحتوي جزيء الهيدروجين الناتج طاقة أقل بمقدار 104 كيلو حريرة/مول من مجموع طاقتي ذرتي الهيدروجين المشكلتين له. ونقول، عندئذٍ، أن طول الرابطة هيدروجين ـ هيدروجين يساوي 0.74 Å وأن قوتها تساوي 104 كيلو حريرة/مول.

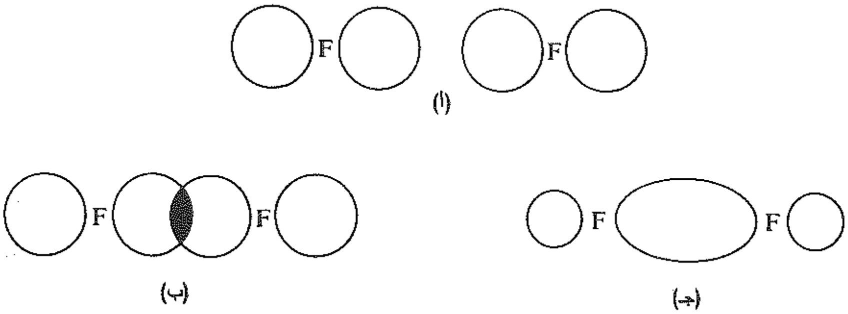


الشكل 3.1 : تشكل الرابطة : جزيء H_2. (أ) مداران s منفصلان. (ب) مداران s متراكبان. (جـ) و (د) مدار الرابطة σ.

يملك المدار الرابط، تقريباً، الشكل الذي نتوقعه لدى اندماج مدارين من نوع s. وكما يظهر (الشكل 3.1) فإنه على هيئة النقانق sausage بحيث يتوضع محورها الطويل وفق الخط الواصل بين تجمع النواتين. وهو مدار متناظر اسطوانياً حول هذا المحور الطويل، أي أن مقطع النقانق يكون دائري. تسمى المدارات الرابطة التي لها هذا الشكل المدارات σ (مدارات سيغما) وتدعى الروابط، الروابط σ. ويمكن أن نصور جزيء الهيدروجين على شكل نواتين مغمورتين ضمن سحابة الكترونية واحدة على هيئة النقانق. تكون هذه السحابة أكثف ما يمكن في المنطقة الواقعة بين الذرتين، حيث تُجذب الشحنة السالبة أشد ما يمكن من قبل الشحنتين الموجبتين.

إن حجم جزيء الهيدروجين ـ كما قيس بوساطة الحجم الموجود داخل السطح الاحتمالي 95% أصغر بكثير من حجم ذرة الهيدروجين المفردة. قد نستغرب ذلك في البداية، إلا أن تناقص السحابة الالكترونية هو ما يجب أن نتوقعه. إن الجذب الهائل الذي تقوم به النواتان للالكترونين هو الذي يعطي الجزيء استقراره الكبير بالمقارنة مع الذرتين المعزولتين؛ وهذا يجب أن يعني أن الالكترونين قد ثبتا بشكل وثيق في موقع أقرب مما عليه الحال في الذرتين.

لندرس الآن تشكل جزيء الفلور، F_2، من ذرتي فلور. فكما نرى من جدول التشكيلات الالكترونية (الجدول 1.1) فإن الفلور يملك الكترونين في المدار $1s$، والكترونين في المدار $2s$، والكترونين في كل من المدارين $2p$، والكتروناً واحداً في المدار $2p$ الثالث، وهو الكترون مفرد ومتوافر لتشكيل رابطة. يسمح تراكب هذا المدار مع مدار آخر مماثل تابع لذرة فلور أخرى، بتزاوج الالكترونين المفردين وتشكيل الرابطة (شكل 4.1). تتركز الشحنة الالكترونية بين النواتين، وهكذا فإن الانتفاخ الخلفي لكل من المدارين المتراكبين يتقلص إلى حجم صغير نسبياً. وعلى الرغم من أن الرابطة فلور ـ فلور قد تشكلت نتيجة تراكب مدارات ذرية من نوع مختلف إلا أن لها نفس الشكل العام الذي



الشكل 4.1 : تشكل رابطة: جزيء F_2. (أ) المدارات p منفصلة. (ب) تراكب المدارات p. (جـ) مدار الرابطة σ.

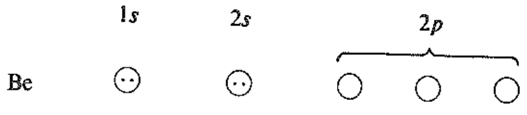
للرابطة هيدروجين ـ هيدروجين، أي أنها ذات تناظر اسطواني حول الخط الواصل بين النواتين؛ وتسمى كذلك رابطة σ. يبلغ طول الرابطة فلور ـ فلور 1.42 Å وتبلغ قوتها نحو 38 كيلو حريرة/مول.

وكما تبين الأمثلة، فإن الرابطة المشتركة تنتج عن تراكب مدارين ذريين لتشكيل مدار رابط يشغله زوجان من الالكترونات. ويكون لكل نوع من الروابط المشتركة طول وقوة تميزاها عن غيرها.

9.1 المدارات المهجينة: sp Hybrid orbitals: sp

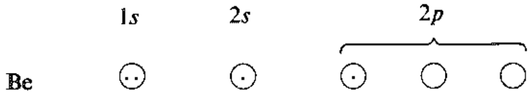
لندرس جزيء كلوريد البريليوم، $BeCl_2$.

لا يملك البريليوم إلكترونات مفردة (غير متزاوجة)، (الجدول 1.1)، فكيف يمكننا تفسير ترابطه مع ذرتي كلور. إن تشكل الرابطة هو عملية تحرر الطاقة (عملية تقود إلى الاستقرار)، وإن الميل هو نحو تشكيل الروابط) ـ أكبر عدد ممكن منها ـ حتى ولو نتجت عن ذلك مدارات رابطة تحمل القليل من الشبه للمدارات الذرية التي تكلمنا عنها. إذا كانت طريقتنا الذهنية في بناء الجزيئات قابلة للتطبيق هنا، فإنها يجب أن تعدل. يجب علينا اختراع نوع تخيلي من ذرات البريليوم، نوع أقرب ما يكون إلى الارتباط مع ذرتي كلور.



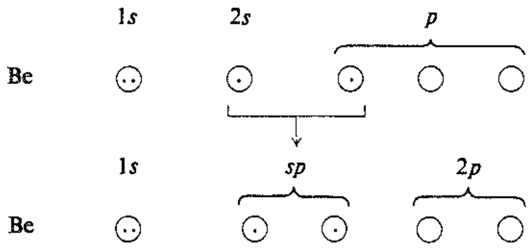
للوصول إلى ذرة البريليوم الثنائية التكافؤ هذه، يجب أن نقوم ببعض التخمينات الالكترونية. أولاً لنرفع أحد الالكترونات $2s$ إلى مدار $2p$ فارغ:

رفع الكترون واحد: أصبح لدينا الكترونان غير متزاوجين

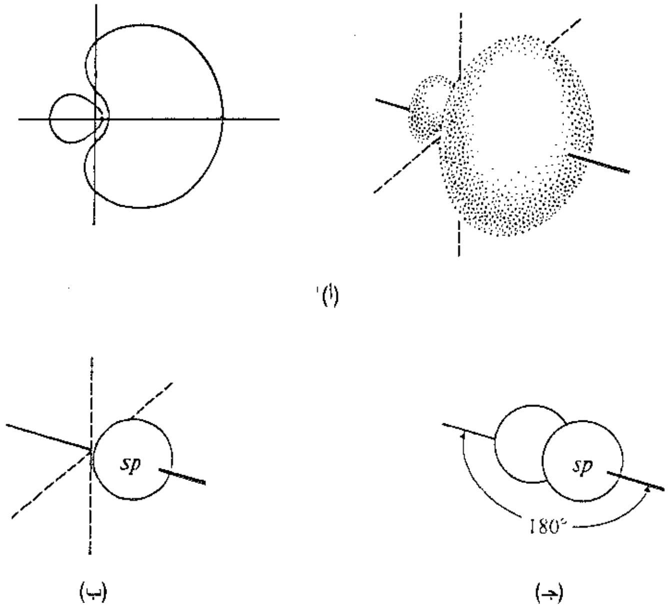


يوفر ذلك الكترونين غير متزاوجين لازمين للارتباط مع ذرتي كلور. الآن، علينا أن نتوقع أن يشكل البريليوم رابطة من نوع ما مستعملاً المدار p ورابطة من نوع آخر، مستخدماً المدار s. ولكن ذلك يخالف الحقيقة التي تبين أن رابطتي كلوريد البريليوم متكافئتان تماماً.

التهجين sp

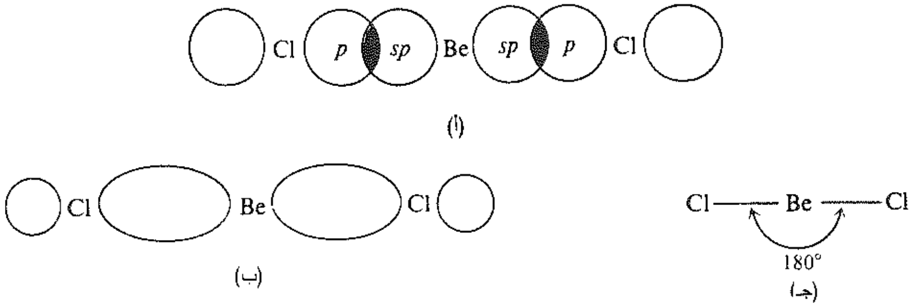


لنقم الآن بتهجين المدارات. تؤخذ مختلف الإمكانات الرياضية لاجتماع مدار واحد s مع مدار واحد p، ونجد المدارات المختلطة (الهجينة) التي لها أعلى درجة من الصفة التوجيهية (الشكل 5.1).



الشكل 5.1 : مدارات ذرية: مدارات هجينة sp. (أ) المقطع العرضي والشكل التقريبي لمدار مفرد متوجه بقوة وفق أحد المحاور. (ب) تمثيل بشكل كرة، حذف الانتفاخ الخلفي الصغير. (جـ) مداران محوراهما متوضعان وفق خط مستقيم.

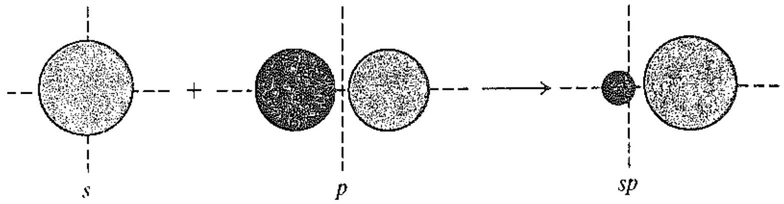
فكلما كان المدار الذري أكثر تركيزاً في اتجاه الرابطة كان التراكب أكبر، والرابطة أقوى. تنبثق عن الحسابات ثلاث نتائج مهمة جداً هي: (أ) إن المدار الهجين الأفضل وهو الأكثر توجهاً من أي من المدارين *s* أو *p*؛ (ب) إن أفضل مدارين يكونان متكافئين تماماً؛ (جـ) يتجه هذان المداران وفق اتجاهين متعاكسين تماماً، الأمر الذي يسمح لهما بالابتعاد عن بعضهما بأكبر قدر ممكن (تذكر مبدأ الاستبعاد لباولي). وهكذا تكون الزاوية بين المدارين مساوية 180°. تدعى هذه المدارات الهجينة الخاصة، المدارات *sp*، لأنها تنشأ من مزج مدار واحد *s* مع مدار واحد *p*. ويكون لهذه المدارات الهيئة الموضحة في (الشكل 5.1 أ). وللسهولة سوف نهمل الانتفاخ الخلفي الصغير، ونمثل الانتفاخ الأمامي على شكل كرة. لنستخدم البيريليوم ذي التهجين *sp* هذا في بناء كلوريد البيريليوم. ينكشف هنا مفهوم مهم للغاية، هو زاوية الرابطة. ولكي يحدث تراكب أعظمي بين مداري البريليوم *sp* ومداري ذرتي الكلور؛ يجب أن تتوضع نواتا الكلور على امتداد محوري المدارين *sp*، أي يجب أن تتوضعا، في جهتين متعاكستين تماماً من ذرة البريليوم (الشكل 6.1). ولذلك، يجب أن تكون الزاوية بين الرابطتين بريليوم ـ كلور 180°.



الشكل 6.1 : تشكل رابطة في جزيء $BeCl_2$: (أ) تراكب مدارات *sp* مع مدار *p*. (ب) مدارات الرابطة σ. (جـ) هيئة الجزيء.

بينت التجارب، وكذلك الحسابات، أن جزيء كلوريد البريليوم خطي، أي أن الذرات الثلاث تقع على استقامة واحدة.

لا شيء سيحدي فيما يتعلق بازدياد الصفات التوجيهية المواكبة لعملية التهجين. يكون الانتفاخان التابعان للمدار *p* من طورين متعاكسين (الفقرة 2.28)؛ يؤدي الاتحاد مع مدار *s* إلى إضافة في إحدى جهتي النواة وطرح في الجهة الأخرى.

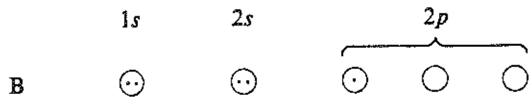


وإذا كنت فضولياً بشأن الطور وتأثيره في الربط اقرأ الفقرات 1.28 ـ 4.28 التي يمكنك فهمها بعد أن تجاوزت هذه المرحلة.

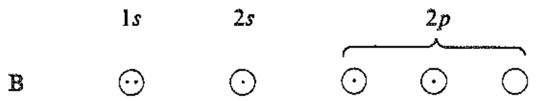
10.1 المدارات الهجينة: sp^2 Hybrid orbitals: sp^2

لندرس جزيء ثلاثي فلوريد البور BF_3. يملك البور (الجدول 1.1) الكتروناً واحداً غير متزاوج، يشغل أحد المدارات $2p$. نحتاج لتكوين ثلاث روابط، ثلاثة الكترونات غير متزاوجة، ولذلك نرفع الكتروناً واحداً $2s$ إلى أحد

المدارات $2p$:

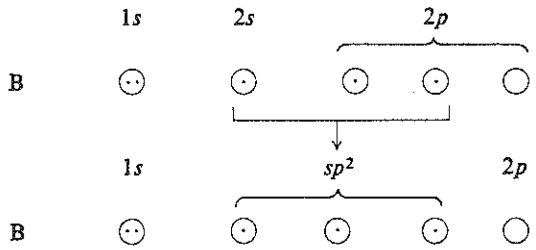


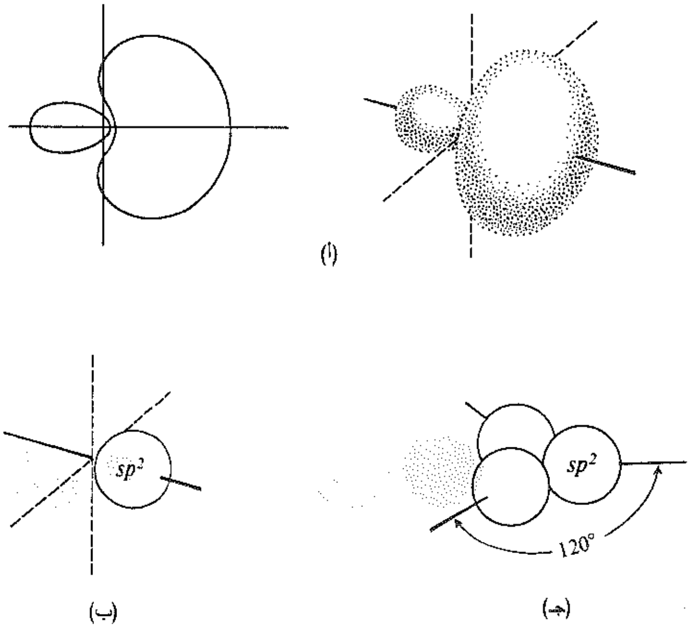
رفع الكترون واحـد: أصبح لدينا ثلاثة الكترونات غير متزاوجة



إذا كان مطلوباً منا هذه المرة أن ننشيء الجزيء الأكثر استقراراً، فإنه مطلوب بناء روابط أكثر قوة ولتحقيق ذلـك علينا توفير المدارات الذرية التي لها قوة موجهة أشد ما يمكن. ومرة أخرى نجد أن التهجين يوفر مثل هذه المدارات: ثلاثة مدارات هجينة مكافئة تماماً بعضها لبعض ولكل منها الهيئة المبينة في (الشكل 7.1)؛ وكما سبق، سنهمل الانتفاخ الصغير الخلفي ونمثل الأمامي على شكل كرة.

تهجين sp^2

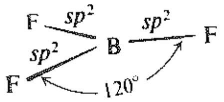




الشكل 7.1 : مدارات هجينة sp^2. (أ) مقطع عرضي والهيئة التقريبية لمدار مفرد، موجه بقوة وفق محور واحد. (ب) تمثيل بشكل كرة، مع حذف الانتفاخ الخلفي الصغير. (جـ) ثلاثة مدارات ذات محاور موجهة نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع.

تدعى هذه المدارات الهجينة، المدارات sp^2، لأنها تعد ناتجة من مزج مدار واحـد s مـع مداريـن اثنيـن p. تتوضـع هذه المدارات في المستوي الذي يحوي نوى الـذرات، وتتجـه نحـو رؤوس مثلـث متسـاوي الأضـلاع؛ وتكـون قيمـة

الزاوية بين أي مدارين مساوية 120°. ومرة ثانية نرى أنفسنا هنا أمام هندسة تسمح للمدارات بأن تتخذ وضع تكون فيه أبعد ما يمكن بعضها عن بعض؛ هذا الوضع هنا هو الوضع المثلثي (ثلاثي الزوايا) وعندما نرتب الذرات بحيث نحقق التراكب الأعظم لكل مدار من المدارات sp^2 التابعة للبور مع مدار p للفلور، نحصل على البنية الموضحة في الشكل 8.1 أي نحصل على جزيء مستوٍ تحتل فيه ذرة البور مركز المثلث المتساوي الأضلاع، في حين تقع ذرات الفلور في رؤوسه. وتكون الزاوية بين كل رابطتين مساوية 120°.



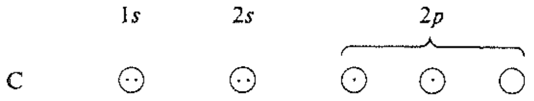
الشكل 8.1 : جزيء BF_3

لقد بينت التجربة أن ثلاثي فلوريد البور له بالفعل هذه البنية المتناظرة التي حسبت بوساطة ميكانيك الكم.

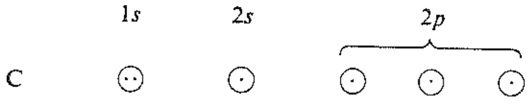
11.1 المــدارات الـهجيـنــة : sp^3 Hybrid orbitals: sp^3

نلتفت الآن إلى أبسط الجزيئات العضوية على الاطلاق، الميتان CH_4.

يملك الكربون (الجدول 1.1) الكتروناً غير متزاوج في اثنين من المدارات p، وعلى هذا يمكن أن نتوقع أنه سيشكل المركب CH_2. (إنه يقوم بذلك فعلاً إلا أن CH_2 جزيء عالي التفاعلية، تتمركز صفاته حول الحاجة إلى توفير كربون ذي رابطتين إضافيتين). ومرة أخرى نرى الميل إلى تشكيل أكبر عدد ممكن من الروابط وفي هذه الحالة إلى الاتحاد مع أربع ذرات هيدروجين.

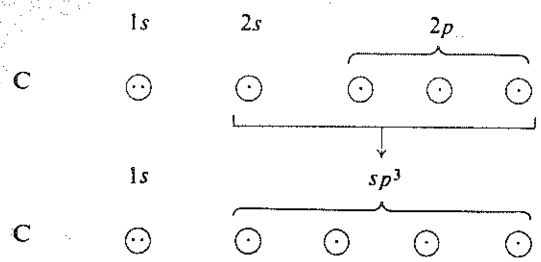


ولتوفير أربعة الكترونات غير متزاوجة، نرفع أحد الالكترونين $2s$ إلى المدار p الشاغر.

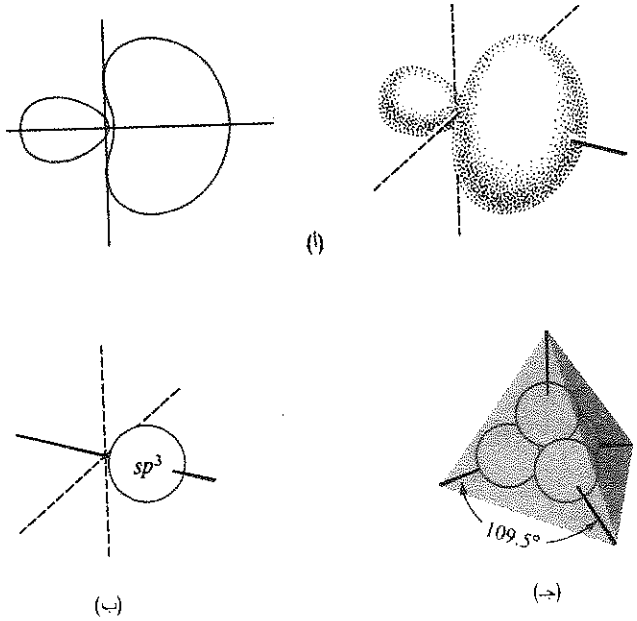


رفع الكترون واحد: أصبح لدينا أربعة الكترونات غير متزاوجة

ونجد مرة أخرى إن المدارات الأشد توجيهاً هي مدارات هجينة: هذه المرة هي المدارات sp^3، الناتجة عن مزج



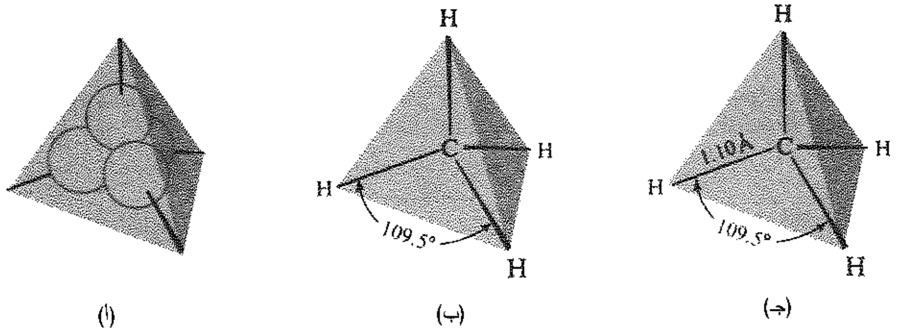
مدار واحد s مع ثلاثة مدارات p. يملك كل منها الهيئة المبينة في الشكل 9.1؛ وكما هو الحال في المدارات sp و sp^2، فإننا سنهمل الانتفاخ الخلفي الصغير ونمثل الانتفاخ الأمامي بكرة.



الشكل 9.1 : المدارات الذرية: المدارات الهجينة sp^3. (أ) مقطع عرضي والهيئة التقريبية لمدار مفرد. إنه موجه بقوة وفق أحد المحاور. (ب) تمثيل بشكل كرة، انتفاخ خلفي صغير مهمل. (جـ) أربعة مدارات، محاورها موجهة نحو رؤوس رباعي وجوه.

لنرَ الآن كيف تترتب المدارات sp^3 في الفراغ. ولن يكون الجواب التالي مستغرباً: يجب أن تترتب هذه المدارات في الفراغ بحيث تبتعد بعضها عن بعض بأكبر قدر ممكن. إنها تتوجه نحو زوايا رباعي وجود منتظم. وتكون الزاوية بين أي مدارين هي زاوية رباعي الوجود المساوية 109.5° (الشكل 9.1). وكما يؤدي التدافع بين المدارات إلى إعطاء رابطتين خطيتين أو ثلاث روابط مثلثة فإنه يؤدي هنا إلى أربع روابط رباعية.

ينتج الميتان عن تراكب كل مدار من المدارات sp^3 التابعة لذرة الكربون، مع مدار s لذرة هيدروجين: ويكون الكربون واقعاً في مركز رباعي وجوه منتظم، في حين تقع ذرات الهيدروجين الأربعة في رؤوسه (شكل 10.1).



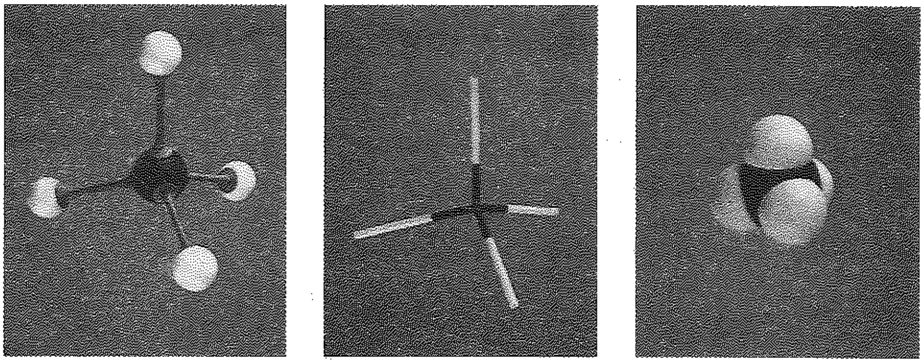
الشكل 10.1 : تشكل رابطة جزيء CH_4. (أ) مدارات sp3 رباعية الزاوية. (ب) الهيئة المتوقعة: تقع نوى H في تراكب أعظمي. (جـ) الهيئة والحجم.

لقد وجد تجريبياً أن الميتان أعلى بنية رباعية الوجود متناظرة معروفة يكون لكل رابطة كربون ـ هيدروجين فيه نفس الطول 1.10Å، وتكون الزاوية بين أي رابطتين فيه هي زاوية رباعي الوجود المساوية 109.5°. ونحتاج لتحطيم رابطة واحدة في جزيء الميتان مقدار 104 كيلو حريرة/مول من الطاقة.

لقد رأينا في دراسة الفقرات الثلاث الأخيرة، أن هذه الدراسة لم تقتصر على الرابطة المشتركة من حيث صفاتها وطولها وطاقة تفارقها، بل شملت أيضاً معلومات عن زوايا الترابط. يمكن بسهولة توضيح علاقة زوايا الترابط هذه بترتيب المدارات الذرية ـ بما في ذلك المدارات الهجينة ـ المتضمنة تشكيل الروابط، وتعود هذه الروابط في النهاية إلى مبدأ الاستبعاد لباولي وإلى ميل الالكترونات غير المتزاوجة إلى الابتعاد بعضها عن بعض بأكبر قدر ممكن.

وتختلف الرابطة المشتركة عن الرابطة الأيونية، التي تتساوى في القوة في كافة الاتجاهات، لأن الرابطة المشتركة هي رابطة موجهة. وربما نستطيع أن نبدأ من هنا في فهم سبب الاهتمام الكبير الذي توليه كيمياء الروابط المشتركة لأشكال وحجوم الجزيئات.

ولما كانت مركبات الكربون ترتبط ذراتها غالباً بروابط مشتركة، لذا فإن الكيمياء العضوية معنية كثيراً أيضاً بأشكال وحجوم الجزيئات. ولتسهيل دراستنا، سنستعين بصورة متكررة بالنماذج الجزيئية. يوضح الشكل (11.1) كيفية تمثيل جزيء الميتان بالاستعانة بثلاث تقانات مختلفة هي: الكرات والعصي Stick-and-ball، والهيكلة Framework، ومالئات الفراغات Space-filling. يصنع النموذج الأخير حسب المقاس ويظهر ليس فقط زوايا الترابط، بل وكذلك أيضاً أطوال الروابط وحجوم الذرات.

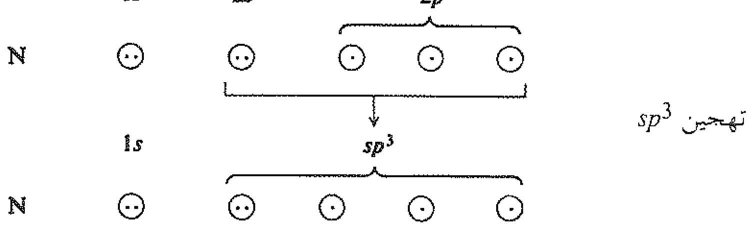


(أ) (ب) (جـ)

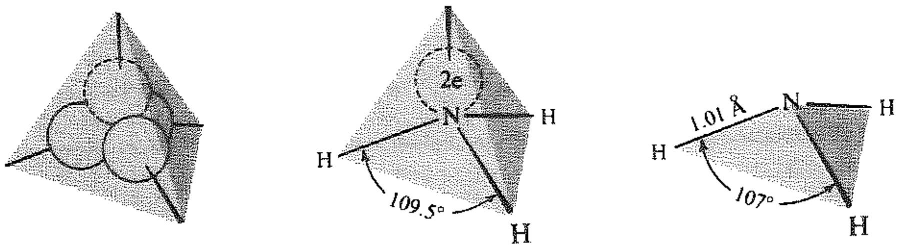
الشكل 11.1 : نموذج لجزيء الميتان. (أ) كرات وعصي (Allyn & Bacon). **(ب) هيكل** (Prentic Hall). **(جـ) مالئ فراغ** (CPK)؛ **كل 1.25 سم تكافيء** (1.00Å).

12.1 أشفاع الالكترونات غير المشترك بها Unshared pairs of electrons

يظهر المركبان المألوفان الأمونيا NH_3، والماء H_2O، كيف تؤثر أشفاع الالكترونات غير المشترك بها في البنية الجزيئية.



يشبه النتروجين في الأمونيا الكربون في الميتان؛ فتهجين النتروجين هو sp^3، ولكن نرى من الجدول (1.1) أن النتروجين لا يملك سوى ثلاثة الكترونات غير متزاوجة، تحتل ثلاثة مدارات هجينة sp^3. ويؤدي التراكب بين كل مدار من هذه المدارات الثلاثة مع مدار s لذرة هيدروجين، إلى تشكيل الأمونيا (الشكل 12.1). أما المدار الرابع sp^3 للنتروجين فيحتوي على زوجين من الالكترونات.



(أ) (ب) (جـ)

الشكل 12.1 : تشكل رابطة: جزيء NH_3. (أ) مدارات sp^3 رباعي الوجوه. (ب) الشكل المتوقع، يظهر الزوجين غير المشترك بهما: تتوضع نوى H في تراكب أعظمي. (جـ) الشكل والحجم.

وإذا ما أريد تحقيق تراكب أعظمي أي تحقيق قوة ربط عظمى، يجب على نوى الهيدروجين التوضع في ثلاثة من رؤوس رباعي الوجوه الأربعة في حين الرأس الرابع يشغله زوجا الالكترونات غير المشترك بهما. وإذا أخذنا بالحسبان النوى الذرية فقط، يمكننا أن نتوقع بنية الأمونيا على أنها على هيئة هرم يقع الآزوت عند القمة في حين تقع ذرات الهيدروجين عند الرؤوس الثلاثة للقاعدة المثلثية. ويجب أن تكون قيمة زاوية الترابط هي زاوية رباعي الوجوه 109.5°.

وقد وجد تجريبياً أن الأمونيا لها هيئة هرمية حسبت بوساطة ميكانيك الكم. ووجد أن زاوية الترابط تساوي 107°، أي أقل بقليل من القيمة المتنبأ بها؛ لقد اقترح أن ذلك يرجع إلى أن زوجي الالكترونات غير المشترك بهما يحتل حيزاً من الفراغ أكبر من الحيز الذي تحتله أي ذرة من ذرات هيدروجين. وهكذا فإنهما (أي زوجي الالكترونات) يميلان إلى ضغط زوايا الترابط قليلاً. إن طول الرابطة نتروجين - هيدروجين يساوي 1.01Å؛ وتحتاج هذه الرابطة إلى كمية من الطاقة قدرها 103 كيلو حريرة/مول كي تتحطم.

إن المدار sp^3، المشغول بزوجي الالكترونات غير المشترك بهما، هو منطقة ذات كثافة الكترونية عالية، وإن هذه المنطقة تعد مصدراً للالكترونات بالنسبة للذرات والجزيئات الباحثة عن الالكترونات، وهذا ما يعطي الأمونيا صفاتها الأساسية. (الفقرة 22.1).

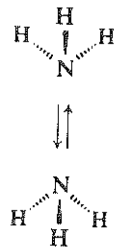
هناك تشكيلان الكترونيان آخران ممكنان لجزيء الأمونيا، ولكن لا ينطبق أي منهما مع الواقع.

(أ) لما كان النتروجين يرتبط مع ثلاث ذرات أخرى، كان من الممكن تصويره وفق التهجين sp^2، كما هو الحال مع البور في ثلاثي فلوريد البور. غير أن الأمونيا ليس جزيئاً مستوياً، لذلك يجب رفض هذه الإمكانية. إن زوجي الالكترونات غير المشترك بهما في ذرة النتروجين هما ما يحدث الاختلاف بين NH_3 و BF_3، إذ من اللازم أن يبقى هذان الالكترونان بعيدين عن الالكترونات الموجودة في الروابط نتروجين - هيدروجين، ولا يحقق ذلك سوى الهيئة الرباعية الوجوه.

(ب) وكان من الممكن تصوير النتروجين مستخدماً المدارات p في عملية التراكب، لأنها تستطيع أن توفر

الالكترونـات غـير المتزاوجـة الثلاثـة اللازمـة. ولكـن هـذا الأمـر سـيعود إلـى زاويـة ترابـط قيمتهـا °90 ـ لأن المدارات p متعامدة بعضها على بعض ـ وهذا مخالف لقيمة الزاوية المقيسة °107. والأكثر أهمية من ذلـك كلـه هو أن على زوجي الالكترونات غير المشترك بهما البقاء في هذه الحالة في المدار s؛ ونحن نعلم حقيقـة مـن دراسـات ثنائي القطب أن الأمر ليس كذلك (الفقرة 16.1). في الواقع، فإن الربح الحاصل فـي الاسـتقرار والنـاجم عـن اسـتخدام المدارات sp^3 العالية التوجه لتشكيل الروابط، أكبر مما يؤدي إليه رفع زوج الالكترونات غير المشترك بهما من المـدار s إلى المدار sp^3 ذي الطاقة الأعلى.

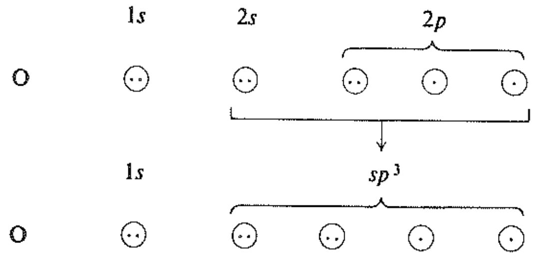
وهناك حقيقة أخرى مرتبطة بالأمونيا: تكشف الدراسات الطيفية أن ذلك الجزيء يخضع لعملية قلب أو انقلاب inversion أي يخرج الداخل إلى الخارج (شكل 13.1) هناك حاجز طاقة مقداره 6 كيلو حريرة/مول فقـط، بين أحـد الترتيبين الهرميين والترتيب الهرمي الآخر المكافيء له. تتوافر هذه الطاقة من تصادم الجزيئات، وحتى في درجة الحرارة الاعتيادية فإن مقدار الاصطدامات الحادثة توفر الطاقة الكافية للقيام بالمهمة ولذلك يحدث تحـول سـريع بين الترتيبين الهرميين.



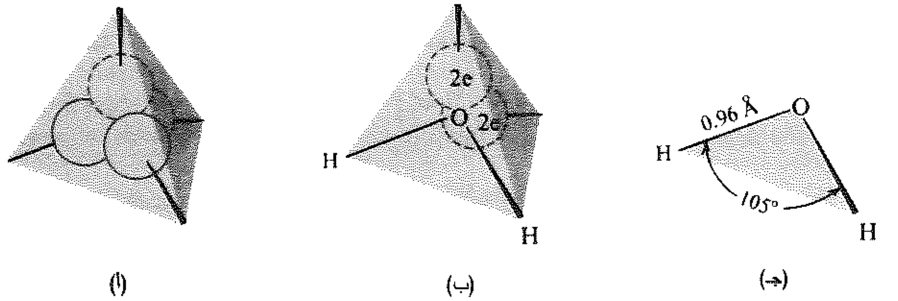
الشكل 13.1 : انقــلاب الأمــونيــا

لنقارن الأمونيا بالميتان الذي لا يعاني من مثل هذا الانقلاب: يقـوم زوجـا الالكترونـات غـير المشـترك بهمـا بـدور الرابطة كربون ـ هيدروجين في تعيين الشـكل الأكثر استقراراً للجزيء أي الشـكل رباعي الوجوه. ولكـن، وبشـكل مخالف للرابطة كربون ـ هيدروجين، لا يستطيع زوجا الالكترونات غير المشترك بهما، إبقاء ترتيب رباعي وجوه معيـن مستمراً لأن الزوجين يتجهان في لحظة معينة في اتجاه ما، ولا يلبثان أن يتجها في الاتجاه المعاكس في اللحظة التالية.

وأخيراً لندرس جزيء الماء H_2O. يشبه الأمر هنا ما وجدناه في الأمونيا. فيما عدا أن الأكسجين يملك هنا شـفعين من الالكترونات غير المشترك بها، وعليه فإنه يرتبط فقط بذرتي هيدروجين تقعان عند رأس من رؤوس رباعي الوجوه.



فـي حيـن يُشْـغَل الرأسـان الآخـران مـن ربـاعي الوجـود بشـفعين مـن الالكترونـات غـير المشـترك بهمـا، (شكل 14.1).

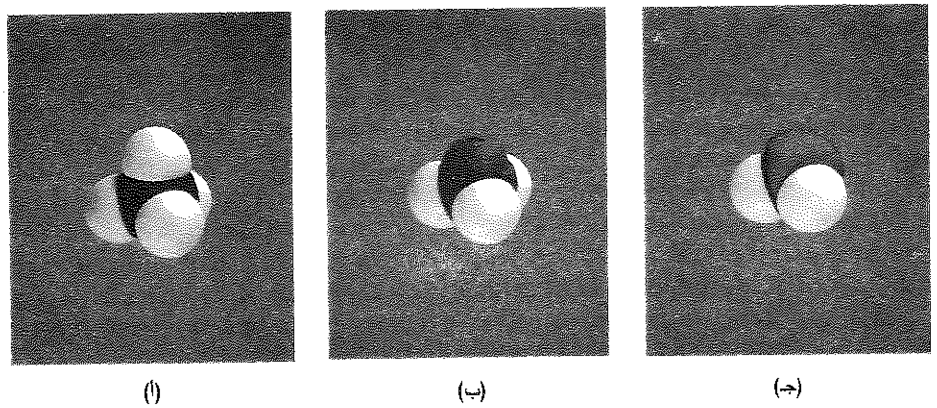


الشكل 1.14 : جزيء H_2O. (أ) مدارات sp^3 رباعية الوجوه. (ب) الهيئة المتوقعة، تظهر الشفعان غير المشترك بهما. تتوضع نوى H في تراكب أعظمي. (جـ) الشكل والحجم.

وكما تدل القياسات فإن الزاوية H—O—H تساوي 105°، أصغر من الزاوية المحسوبة لرباعي الوجوه، وكذلك أصغر من الزاوية الموافقة للأمونيا. إذ يوجد هنا شفعان من الالكترونات غير المشترك بهما يضغطان زوايا الترابط. ويبلغ طول الرابطة أكسجين - هيدروجين 0.96 Å ، ويلزمنا 118 كيلو حريرة/مول لتحطيم إحدى روابط الماء.

إذا تفحصنا الشكل (15.1) نستطيع أن نرى تشابهاً أساسياً بين جزيئات الميتان والأمونيا، والماء: تشابهاً ينثبق استناداً لمقارنتنا التي استخدمناها عن التشابه في الترابط.

ونرى أنه بسبب أشفاع الالكترونات غير المشترك بها في الأكسجين، فإن الماء أساس رغم أنه أقل أساسية من الأمونيا (الفقرة 22.1).



الشكل 15.1 : (أ) الميتان، (ب) الأمونيا، (جـ) الماء.

مسألة 4.1 ماذا تتوقع أن تكون هيئة كل من الجزيئات التالية، واشرح كيف وصلت إلى توقعاتك: (أ) أيون الأمونيوم NH_4^+. (ب) أيون الهيدرونيوم H_3O^+. (جـ) الكحول المتيلي CH_3OH. (د) المتيل أمين CH_3NH_2.

13.1 القوى الجزيئية الداخلية Intramolecular forces

يجب أن نتذكر أن الطريقة الخاصة في بناء الجزيئات ذهنياً التي تعلمناهـا، هـي طريقة صنعية: إنهـا طريقـة ذهنية محضة تتضمن تراكباً تخيلياً لمدارات تخيلية أيضاً وهناك أيضاً طرقاً صنعية أخرى متكافئة، تستخدم أساليب ذهنيـة أو مادية مختلفة. إن طريقتنا الموصوفة تلك، تبدو أنها متفوقة على غيرها في تقديم أفضل الخدمات للكيميائيين العضويين. تحوي مجموعتنا النماذج الذرية الذهنية، فقط، ثلاثـة أنواع مـن الكربـون؛ ربـاعي وجـوه (تهجين sp^3)، ثلاثي زوايا (تهجين sp^2)؛ وثنائي الزاوية (تهجين sp). وباستخدام هذه المجموعـة يمكـن أن نجـد أن المـرء يستطيع تأدية عمـل مدهش وممتع وبناء مئات الآلاف من الجزيئات العضوية.

لكن، ومهما كان السبيل إلى ذلك، نرى أن البنية الفعلية للجزيء هي المحصلة الناتجة عن الجمع بين قوى التدافـع والتجاذب، المتعلقة بالشحنة ولف الالكترون الذاتي.

(أ) قـوى التدافـع: تميل الالكترونات إلى التوضـع أبعـد مـا يمكـن بعضهـا عـن بعـض لأن لهـا نفـس الشـحنة، وكذلك إذا كانت غير متزاوجة لأن لها نفس اللف الذاتي، (مبـدأ الاسـتبعاد لبـاولي). وكذلـك تتنـافر النـوى المتماثلـة الشحنة، ويدفع بعضها البعض.

(ب) قـوى التجـاذب: تنجذب الالكترونات إلى نوى الذرات ـ كذلك تنجذب النوى إلى الالكترونات ــ بسبب شحناتها المتعاكسة، وعليه تميل إلى شغل المنطقة الواقعة بين نواتين. ويسمح التعاكس في اللف الذاتـي لالكترونين أن يشغلا نفس المنطقة (على الرغم من أن الالكترون لا يفضل ذلك من تلقاء ذاته).

ففي الميتان، مثلاً، تكون نوى ذرات الهيدروجين الأربعة متباعدة أكبر ما يمكن بعضها عـن بعـض. ويكـون تـوزع الالكترونات الثمانية الرابطة بحيث يشغل كل الكترون المنطقة المرغوبة بالقرب من نواتين، ـ المدار الرابط ــ ويكـون، ما عدا بالنسبة لشريكه، أبعد ما يمكن عن الالكترونات الأخرى. وربما يمكن تصور كـل الكـترون يقبـل ــ ربمـا دون رغبة، بسبب التماثل في الشحنة ـ شريكاً له في المدار ذا لف ذاتي معاكس، لكنه يبقى بعيداً ما أمكن عن الالكترونـات الأخرى، حتى عندما يتجول في النطاق غير المقيد من المدار باذلاً ما في وسعه لتجنب جوار شريكه المضطرب.

14.1 طاقـة تفـارق الرابطـة. التجـانس وعدم التجـانس

Bond dissociation energy. Homolysis and heterolysis

لقد رأينا الطاقة تتحرر عندما تتحد الذرات مشكلة الجزيء. ويجب استهلاك نفس الكمية من الطاقة لكسر الجزيء وتحويله إلى ذرات. تدعى كمية الطاقة، الطاقة المستهلكة، أو المحررة، عند تحطيم رابطة أو عند بنائها، **طاقة تفـارق الرابطة، *D***. وهي كمية مميزة لكل رابطة. يتضمن الجدول (2.1) قائمة طاقـات التفـارق المقيسـة لعـدد مـن الروابـط. وكما نرى، تختلف هذه الطاقات بعضها عن بعض إلى درجـة كبيرة بـدءاً مـن الروابـط الضعيفـة مثـل I—I (36 كيلـو حريرة/مول). وعلى الرغم من أن بعض القيم المعتمدة تتغير كلمـا تحسـنت الطـرق التجريبيـة إلا أن الاتجاهـات دائمـاً واضحة.

الجدول 2.1 : طاقات تفارق الروابط المتجانسة (كيلو حريرة/مول)

$A{:}B \longrightarrow A\cdot + \cdot B \quad D(A—B)$ أو طاقة تفارق الرابطة المتجانسة = ΔH

H—H	104			CH_3—H	104
H—F	136	F—F	38	CH_3—F	108
H—Cl	103	Cl—Cl	58	CH_3—Cl	84
H—Br	88	Br—Br	46	CH_3—Br	70
H—I	71	I—I	36	CH_3—I	56

CH_3—H	104	CH_3—CH_3	88	CH_3—Cl	84	CH_3—Br	70
C_2H_5—H	98	C_2H_5—CH_3	85	C_2H_5—Cl	81	C_2H_5—Br	69
n-C_3H_7—H	98	n-C_3H_7—CH_3	85	n-C_3H_7—Cl	82	n-C_3H_7—Br	69
i-C_3H_7—H	95	i-C_3H_7—CH_3	84	i-C_3H_7—Cl	81	i-C_3H_7—Br	68
t-C_4H_9—H	92	t-C_4H_9—CH_3	80	t-C_4H_9—Cl	79	t-C_4H_9—Br	63
H_2C=CH—H	108	H_2C=CH—CH_3	92	H_2C=CH—Cl	84		
H_2C=$CHCH_2$—H	88	H_2C=$CHCH_2$—CH_3	72	H_2C=$CHCH_2$—Cl	60	H_2C=$CHCH_2$—Br	47
C_6H_5—H	110	C_6H_5—CH_3	93	C_6H_5—Cl	86	C_6H_5—Br	72
$C_6H_5CH_2$—H	85	$C_6H_5CH_2$—CH_3	70	$C_6H_5CH_2$—Cl	68	$C_6H_5CH_2$—Br	51

يجب عدم الخلط بين طاقة تفارق الرابطة (D) وبين مقدار آخر لقوة الرابطة ويدعى طاقة الربط (E). فإذا بدأ المرء بالميتان مثلاً وأخذ بكسر الروابط الأربعة كربون - هيدروجين تباعاً، يحصل على أربع طاقات تفارق مختلفة.

$$CH_4 \longrightarrow CH_3 + H\cdot \quad D(CH_3—H) = 104$$ كيلوحريرة/مول

$$CH_3 \longrightarrow CH_2 + H\cdot \quad D(CH_2—H) = 106$$

$$CH_2 \longrightarrow CH + H\cdot \quad D(CH—H) = 106$$

$$CH \longrightarrow C + H\cdot \quad D(C—H) = 81$$

ومن ناحية أخرى، فإن طاقة الرابطة كربون - هيدروجين في الميتان E (C—H) هي قيمة وسطية مفردة.

$$CH_4 \longrightarrow C + 4H\cdot \quad \Delta H = 397$$ كيلوحريرة/مول ، E(C—H)=397/4 = 99 كيلوحريرة/مول

وسوف نجد، بشكل عام، أن طاقة التفارق أكثر فائدة في توضيح ما نبتغيه.

لقد تحدثنا حتى الآن عن تحطيم جزيء ما إلى ذرتين أو إلى ذرة واحدة ومجموعة من الذرات. وهكذا يذهب كل الكترون من الالكترونين المؤلفين للرابطة إلى كل شظية، يدعى مثل هذا التحطيم، التحلل المتجانس homolysis. وسوف نصادف أيضاً تفاعلات تتضمن تحطيماً للروابط من نوع مختلف؛ هو التحلل اللامتجانس heterolysis، الذي يذهب فيه الالكترونان الرابطان كلاهما إلى نفس الشظية.

$A : B \longrightarrow A\cdot + B\cdot$ **متجانس**: الكترون واحد لكل شظية

$A : B \longrightarrow A + :B$ **لا متجانس**: كلا الالكترونين لشظية واحدة

(أخذت هاتان الكلمتان من اليونانية: متجانس homo، يعني الشيء ذاته، لا متجانس hetro؛ يعني مختلف؛ والجزء اللاحق lysis يعني الفقد وتعنى lysis بالنسبة للكيميائي، التشطر، كما في تعبير hydrolysis الحلمهة، أي التشطر بوساطة الماء).

إن قيم طاقات التفارق المعطاة في الجدول (2.1) تعطي حالات التجانس ولذلك توافق طاقات تفارق متجانس للروابط. ولكن قيست أيضاً طاقات تفارق لا متجانس للروابط، وقد أعطيت بعضها في الجدول (3.1) التالي.

الجدول 3.1 : طاقات تفارق الروابط غير المتجانسة (كيلو حريرة/مول)

ΔH = طاقة تفارق الرابطة غير المتجانسة أو $D(A^+ - B^-)$ $\quad A{:}B \longrightarrow A^+ + {:}B^-$

H—H	401	CH_3—H	313
H—F	370	CH_3—F	256
H—Cl	334	CH_3—Cl	227
H—Br	324	CH_3—Br	219
H—I	315	CH_3—I	212
H—OH	390	CH_3—OH	274

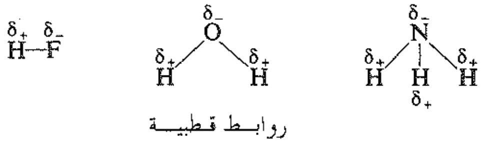
CH_3—Cl	227	CH_3—Br	219	CH_3—I	212	CH_3—OH	274
C_2H_5—Cl	191	C_2H_5—Br	184	C_2H_5—I	176	C_2H_5—OH	242
n-C_3H_7—Cl	185	n-C_3H_7—Br	178	n-C_3H_7—I	171	n-C_3H_7—OH	235
i-C_3H_7—Cl	170	i-C_3H_7—Br	164	i-C_3H_7—I	156	i-C_3H_7—OH	222
t-C_4H_9—Cl	157	t-C_4H_9—Br	149	t-C_4H_9—I	140	t-C_4H_9—OH	208
H_2C=CH—Cl	207	H_2C=CH—Br	200	H_2C=CH—I	194		
H_2C=$CHCH_2$—Cl	173	H_2C=$CHCH_2$—Br	165	H_2C=$CHCH_2$—I	159	H_2C=$CHCH_2$—OH	223
C_6H_5—Cl	219	C_6H_5—Br	210	C_6H_5—I	202	C_6H_5—OH	275
$C_6H_5CH_2$—Cl	166	$C_6H_5CH_2$—Br	157	$C_6H_5CH_2$—I	149	$C_6H_5CH_2$—OH	215

إذا تفحصنا هذه القيم، وجدنا أنها أكبر بمقدار كبير من تلك المبينة في الجدول (2.1). إن التحلل البسيط اللامتجانس لجزيء معتدل يؤدي، بالطبع، إلى أيون موجب (كاتيون) وآخر سالب (أنيون). يتطلب فصل (تفريق) هذه الجسيمات المشحونة بشكل متعاكس، كمية كبيرة من الطاقة: 100 كيلو حريرة/مول أو نحو ذلك أي أكثر مما يلزم لتفريق الجسيمات المعتدلة. ولذلك يحدث التفارق في الحالة الغازية، بشكل عام، وفق طريق أسهل هو الطريق المتجانس. أما في مذيب متأين (الفقرة 5.7) من ناحية أخرى فإن التحلل اللامتجانس هو المفضل.

15.1 قطبية الروابط Polarity of bonds

بالإضافة إلى الخواص الموصوفة سابقاً، فإن لبعض الروابط المشتركة خاصية أخرى، هي القطبية. نعلم أنه إذا ارتبطت ذرتان برابطة مشتركة فإنهما تتشاركان بالالكترونات، وأن نواتيهما متثبتتان بذات السحابة الالكترونية. لكن، في أغلب الأحيان، لا تتشارك النواتان بالالكترونات بالتساوي، فتكون السحابة الالكترونية أكثف حول إحدى النواتين مما هي عليه حول النواة الأخرى. وهكذا يغدو أحد طرفي الرابطة سلبياً نسبياً والطرف الآخر إيجابياً نسبياً وهكذا يكون هناك قطب سالب وقطب موجب. تدعى مثل هذه الرابطة، رابطة قطبية، أو أنها تملك صفاتٍ قطبية.

يمكن أن ندل على القطبية باستخدام الرمزين δ_+ و δ_-، اللذين يدلان على شحنات جزئية موجبة وسالبة على الترتيب. (نقول «دلتا موجبة» و «دلتا سالبة»). كما في المثال التالي:



روابط قطبية

يمكننا معرفة هل الرابطة المشتركة تملك صفات قطبية، وذلك بمعرفة هل تجمع ذرتين تختلفان بميلهما لجذب الالكترونات، أي إذا كانت الذرتان مختلفتين بالكهرسلبية electronegativity. زد على ذلك، أنه كلما كان الفرق بالكهرسلبية أكبر، كلما كانت قطبية الرابطة أكبر.

تتوضع العناصر ذات الكهرسلبية الأكبر في الزاوية اليمينية العليا من الجدول الدوري. ومن بين العناصر التي سنصادفها في الكيمياء العضوية، فإن الفلور هو الأكثر كهرسلبية، يليه الأكسجين ومن ثم النتروجين والكلور ثم البروم، وأخيراً الكربون. ولا يختلف الهيدروجين عن الكربون، كثيراً، بصفته الكهرسلبية، ولسنا على يقين هل الهيدروجين أكثر أم أقل كهرسلبية من الكربون.

الكهرسلبية F > O > Cl, N > Br > C, H

إن قطبية الروابط مسؤولة، حقيقة، عن الخواص الفيزيائية والكيماوية للمركب. ويمكن أن تؤدي قطبية الروابط إلى قطبية الجزيء، وبالتالي إلى تأثير كبير في نقطة الانصهار، ونقطة الغليان، والذوبان. تعين قطبية الرابطة نوع التفاعلات الممكنة الحدوث على تلك الرابطة، وحتى يمكن أن تعين التأثير في تفاعلية الروابط المجاورة.

16.1 قطبيــــة الجـزيئــــات Polarity of molecules

يكون الجزيء قطبياً إذا لم ينطبق مركز الشحنات الموجبة فيه على مركز الشحنات السالبة. يؤلف الجزيء هكذا ثنائي قطب dipole (أي جزيء ثنائي قطب). والذي يعني شحنتان متساويتان ومتعاكستان بالإشارة، تفصل بينهما مسافة ما. يرمز غالباً، لثنائي القطب بالرمز ⟵+، حيث يدل السهم على الاتجاه من الشحنة الموجبة إلى الشحنة السالبة. ويملك الجزيء، عزم ثنائي قطب، μ، وهو يساوي حاصل ضرب الشحنة e بالمسافة d، التي تفصل بين مركزي الشحنتين:

$$\mu = e \times d$$

بوحدات الديبي، D — بالـ e.s.u — بالسم

يمكن قياس عزم ثنائي القطب لجزيء، بطريقة لا مجال لذكرها هنا، وقد أوردنا في الجدول (4.1) بعض قيم عزوم ثنائيات القطب التي حصل عليها وفق تلك الطريقة. سوف نهتم بقيم عزوم ثنائيات القطب بصفتها مؤشرات على القطبية النسبية لمختلف الجزيئات.

الجدول 4.1 : عزوم ثنائي قطب D

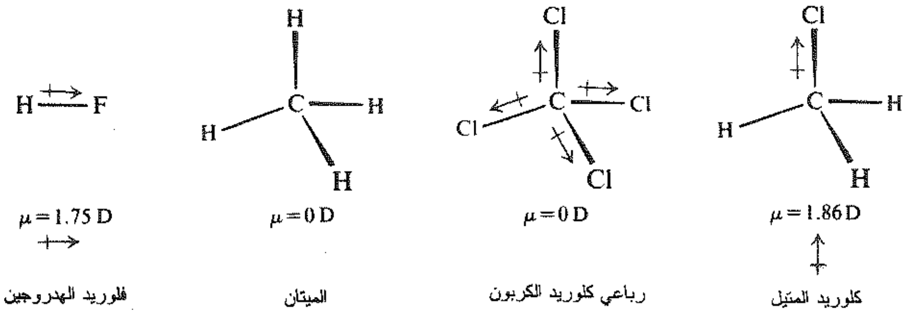
H_2	0	HF	1.75	CH_4	0
O_2	0	H_2O	1.84	CH_3Cl	1.86
N_2	0	NH_3	1.46	CCl_4	0
Cl_2	0	NF_3	0.24	CO_2	0
Br_2	0	BF_3	0		

إن حقيقة كون بعض الجزيئات قطبية هي التي قادت إلى الاعتقاد بأن بعض الروابط قطبية. لقد تناولنا مسألة قطبية الرابطة ببساطة في البداية لأنه لم يكن من المناسب الاعتقاد أن قطبية الجزيء هي مزيج من قطبيات الروابط المفردة.

إن جزيئات مثل، H_2، O_2، N_2، Cl_2، Br_2 تملك عزم ثنائي قطب يساوي الصفر، أي أنها ليست قطبية. إن لكلا الذرتين المتماثلتين في كل جزيء من هذه الجزيئات، بالطبع، نفس الكهرسلبية، وبالتالي تتشاركان بالالكترونات بالتساوي؛ ولذلك عندما تكون (e) مساوية الصفر، يكون (μ) مساوياً الصفر أيضاً.

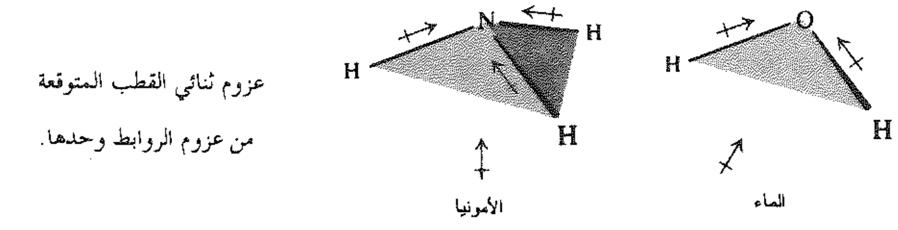
ويملك جزيء مثل فلوريد الهيدروجين عزم ثنائي قطب كبير (1.75 D). ورغم أن جزيء فلوريد الهيدروجين صغير، إلا أن الكهرسلبية العالية لذرة الفلور تجذب الالكترونات بقوة، فعلى الرغم من أن المسافة (d) صغيرة، فإن الشحنة (e) كبيرة، ولذلك فإن العزم (μ) كبير.

يملك الميتان ورباعي كلوريد الكربون عزم ثنائي قطب معدوم. ونحن، يجب بالتأكيد أن نتوقع على الأقل بالنسبة لرباعي كلوريد الكربون. أن تكون الروابط فيه قطبية؛ ولكن بسبب البنية الرباعية الوجوه المتناظرة جداً فإن العزوم تفني بعضها تماماً (الشكل 16.1). أما في كلوريد المتيل CH_3Cl فإن قطبية الرابطة كربون - كلور، لا تفنى، وهكذا يملك كلوريد المتيل عزم ثنائي قطب مقداره (1.86 D). وهكذا فإن قطبية الجزيء لا تتعلق فقط بقطبية الروابط، بل أيضاً، بكيفية توجه تلك الروابط أي بهيئة أو شكل الجزيء.



الشكل 16.1 : عزوم ثنائي القطب لبعض الجزيئات. قطبية الروابط والجزيئات.

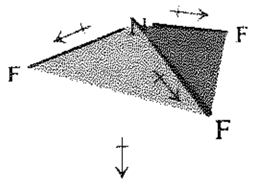
تملك الأمونيا عزم ثنائي قطب مقداره (1.46 D). وهذا يمكن احتسابه بصفته عزم ثنائي القطب الصافي الناتج (جمع شعاعي) وعزوم الروابط الثلاث المفردة الموجهة كما هو موضح في المخطط التالي. وبنفس الطريقة يمكن حساب عزم ثنائي القطب للماء الذي مقداره (1.84 D).



الآن، ما هو نوع عزم ثنائي القطب الذي نتوقعه لجزيء ثلاثي فلوريد النتروجين، NF_3، الذي يملك، مثل الأمونيا، بنية هرمية؟ إن الفلور هو العنصر الأكثر كهرسلبية من أي عنصر آخر، ولذا يجب أن يجذب الالكترونات من النتروجين، بقوة، وهكذا يجب أن تكون الرابطة N–F شديدة القطبية، وأن مجموعها الشعاعي يجب أن يكون كبيراً — أكبر بكثير من الأمونيا ذات الروابط N–H المتواضعة القطبية.

عزم ثنائي القطب كبير متوقع

من عزوم الروابط وحدها

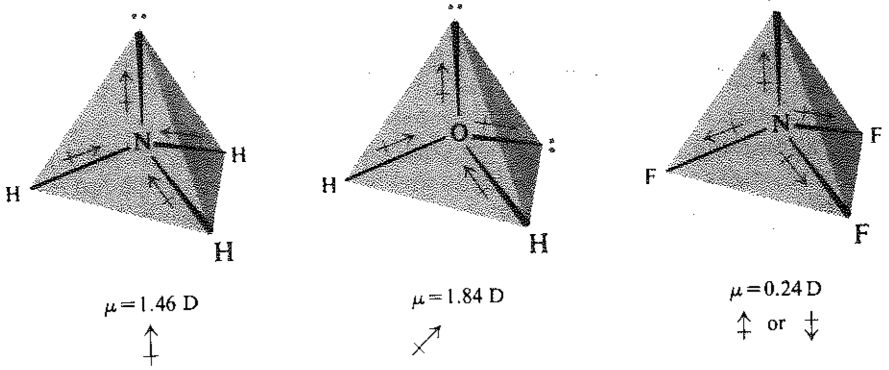


ثلاثي فلوريد النتروجين

ما هي الحقائق؟ يملك جزيء ثلاثي فلوريد النتروجين عزم ثنائي قطب مقداره (0.24 D). وهو ليس أكبر من عزم الأمونيا بل إنه أصغر بكثير.

كيف لنا أن نفسِّر ذلك؟ لقد نسينا زوجي الالكترونات غير المشترك بهما. والموجودين في NF_3 (كما في NH_3)، يشغل هذان الزوجان مداراً من نوع sp^3 ويجب أن يسهم بعزم ثنائي قطب في الاتجاه المعاكس لمحصلة عزوم ثنائي قطب الروابط N–F، (الشكل 17.1). من الواضح أن هذه العزوم المتعاكسة لها نفس القيمة تقريباً، والنتيجة هي عزم صغير القيمة، دون أن نستطيع تحديد الاتجاه. وربما يرجع العزم الملاحظ في الأمونيا، بصورة رئيسية، إلى زوجي الالكترونات غير المشترك بهما، مضافاً إليه محصلة عزوم الروابط. وبنفس الأسلوب يجب أن تسهم أشفاع الالكترونات غير المشترك بها في العزم الكلي للماء، وفي الواقع في أي جزيء يحتوي على مثل هذه الهيئة.

يمكن أن يقدم، عزم ثنائي القطب، معلومات قيمة عن بنية الجزيئات. فمثلاً، يمكن استبعاد أي بنية لرباعي كلوريد الكربون تعطي جزيئاً قطبياً، استناداً إلى عزوم ثنائي القطب فقط. إن واقعة عزم ثنائي القطب، هذه، تدعم البنية الرباعية الوجوه لرباعي كلوريد الكربون. (ومع ذلك، فإنها لا تبرهن على صحة هذه البنية، لأن هناك بنى أخرى مقبولة يمكن أن تقود إلىجزيء لا قطبي).



الشكل 17.1 : عزوم ثنائي القطب لبعض الجزيئات. إسهامات الأزواج غير المشترك بها. في NF_3 يعاكس العزم الناتج عن الزوجين غير المشترك بهما المجموع الشعاعي لعزوم الروابط.

مسألة 5.1 أي البنى التالية المقبولة لرباعي كلوريد الكربون تملك عزم ثنائي قطب يساوي الصفر؟ (أ) يقع الكربون في مركز مربع تحتل ذرات الكلور رؤوسه الأربعة. (ب) يقع الكربون في قمة هرم تحتل ذرات الكلور رؤوس القاعدة المربعة فيه.

مسألة 6.1 اقترح هيئة لجزيء CO_2 يأخذ بالحسبان عزم ثنائي القطب لهذا الجزيء يساوي الصفر.

مسألة 7.1 رفضنا في الفقرة 12.1 تشكيلين الكترونيين معقولين للأمونيا. (أ) إذا كان تهجين النتروجين sp^2، فما عزم ثنائي قطب الذي تتوقعه لجزيء الأمونيا؟ ما هو بالفعل عزم ثنائي القطب للأمونيا؟ (ب) إذا استخدم النتروجين المدارات p للترابط، كيف تتوقع أن يكون عزم ثنائي القطب للأمونيا بالمقارنة مع عزم ثلاثي فلوريد النتروجين؟ كيف تكون المقارنة بالفعل؟

لم يقس عزم ثنائي القطب لمعظم المركبات، ويجري التنبؤ بقطبية هذه المركبات. فمن أجلها علينا توقع القطبية من البنية. إذ يمكن أن نقدر استناداً إلىمعلوماتنا عن الكهرسلبية، قطبية الروابط؛ ومن معرفتنا للقيم عن زوايا الترابط يمكننا تقدير قطبية الجزيئات، آخذين بالحسبان وجود أي زوجي الكترونات غير مشترك.

17.1 البنيـة والخـواص الفيزيائيـة Structure and physical properties

لقد ناقشنا إحدى الخواص الفيزيائية للمركبات فقط، ألا وهي عزم ثنائي القطب. إن بقية الخواص الفيزيائية ـ نقطة الانصهار، نقطة الغليان والذوبان في مذيب معين ـ ذات أهمية لنا أيضاً. تعطي الخواص الفيزيائية لمركب جديد، دلائل قيمة عن بنيته. وبالعكس أيضاً، تخبرنا بنية المركب، عن نوع الخواص الفيزيائية التي يجب توقعها منه.

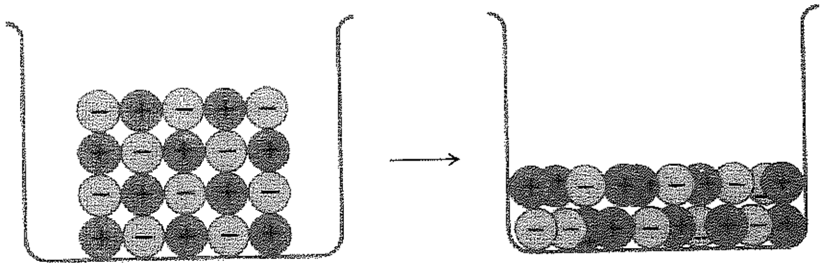
عند محاولة اصطناع مركب جديد مثلاً، يجب تصميم سلسلة من التفاعلات لتحويل مركب موجود بين أيدينا، إلى المركب الذي نرغب في الحصول عليه. أضف إلى ذلك، أنه يجب أن نضع طريقة لفصل المركب المرغوب عن جميع المركبات الأخرى التي تشكل المزيج التفاعلي: متفاعلات غير مستهلكة، مذيب، حفّاز، منتجات ثانوية. وكثيراً ما تستغرق عمليات عزل وتنقية المركب، زمناً أكبر وتتطلب جهداً أعظم بكثير من عملية تحضيره. إن قابلية فصل مركب بالتقطير، تتعلق بنقطة غليانه وكذلك بنقاط غليان المركبات الملوثة له؛ وكذلك قابلية الفصل بإعادة البلورة تتعلق بقابلية ذوبان المركب في مختلف المذيبات وقابلية ذوبان المركبات الأخرى المرافقة. يتعلق النجاح في المختبر، غالباً بإجراء تقدير جيد للخواص الفيزيائية استناداً إلى البنية. إن المركبات العضوية هي مواد حقيقية ـ ليست فقط مجموعة من الحروف المكتوبة على قطعة من الورق ـ ولذا يجب أن نتعلم كيفية التعامل معها.

لقد رأينا أنه يوجد نوعان حديان من الروابط الكيميائية: روابط أيونية، تتشكل من انتقال الالكترونات، وروابط مشتركة، تتشكل من التشارك بالالكترونات. تتعلق الخواص الفيزيائية لمركب ما، بنوع الروابط التي تربط الذرات المكونة للجزيء.

18.1 نقطـة الانصهـار Melting point

نجد في الأجسام الصلبة المتبلورة أن الجسيمات التي تتصرف كوحدات بناء ـ أيونات أو جزيئات ـ رُتِّبَتْ بطريقة متناظرة ومنتظمة جداً؛ وأن هناك نمطاً هندسياً يتكرر مرات ومرات ضمن البلورة.

والانصهار هو التحول من ترتيب عالي الانتظام للجسيمات في الشبكة البلورية، إلى ترتيب أكثر عشوائية يميز السوائل (انظر الشكلين 18.1 و 19.1). يحدث الانصهار عند الوصول إلى درجة حرارة تكون عندها الطاقة الحرارية للجسيمات كبيرة وتكفي للتغلب على القوى البلورية الداخلية التي تثبتها في أماكنها. يشكل المركب الأيوني، بلورات تكون فيها وحدات البناء، أيونات كلوريد الصوديوم الصلب، مثلاً، يتكون من أيونات صوديوم موجبة وأيونات كلوريد سالبة، تتناوب بطريقة شديدة الانتظام. ويحيط بكل أيون موجب ستة أيونات سالبة متساوية البعد عنه: واحد في كل جانب من الجوانب الأربعة، واحد أمامه، وآخر خلفه.

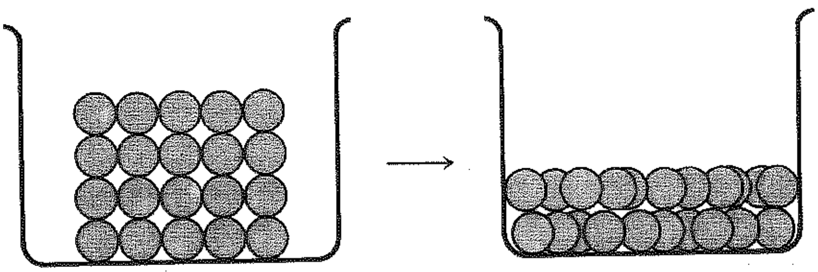


الشكل 18.1 : انصهار بلورة أيونية. الواحدات أيونات

كذلك يكون كل أيون سالب محاط بنفس الأسلوب، بستة أيونات موجبة. لا يوجد شيء هنا تستطيع تسميته، بشكل مناسب، جزيء كلوريد الصوديوم. فليس هناك أي أيون صوديوم معين ينتمي إلى أي أيون كلور بذاته فهو ينجذب بالتساوي إلى ست أيونات كلوريد. إن البلورة قوية للغاية، بنيتها صلبة، لأن القوى الكهرساكنة التي تثبت كل أيون في موقعه هائلة. يمكن التغلب على هذه القوى الأيونية الداخلية، فقط في درجة حرارة عالية جداً؛ إذ أن نقطة انصهار كلوريد الصوديوم هي 801°س.

تشبه بلورات المركبات الأيونية الأخرى بلورات كلوريد الصوديوم من حيث أن لها شبكة أيونية بالرغم من أن الترتيب الهندسي الدقيق لها، قد يختلف. ونتيجة لذلك، فإن هذه المركبات الأيونية الأخرى لها نقاط انصهار عالية أيضاً. وهناك العديد من الجزيئات التي تحوي روابط أيونية وروابط مشتركة معاً. فمثلاً، يتألف نترات البوتاسيوم KNO_3، من أيونات بوتاسيوم موجبة K^+، وأيونات نترات سالبة NO_3^-؛ ويرتبط النتروجين مع الأكسجين في أيون النترات NO_3^-، بروابط مشتركة. وتتعين الخواص الفيزيائية لمركبات كهذا المركب، بالروابط الأيونية إلى حد كبير، وهكذا تملك نترات البوتاسيوم خواصاً فيزيائية مشابهة جداً لتلك التي يملكها كلوريد الصوديوم.

يشكل المركب غير الأيوني، أي المركب الذي ترتبط ذراته بعضها مع بعض كلياً بروابط مشتركة، بلورات تكون فيها وحدات البناء هي الجزيئات. يجب التغلب على تلك القوى التي تربط جزيئات المركب بعضها مع بعض لإحداث الانصهار. وبشكل عام، تكون هذه القوى بين الجزيئية intermolecular ضعيفة جداً بالمقارنة مع القوى التي تربط الأيونات. وهكذا يجب لصهر كلوريد الصوديوم تقديم طاقة كافية لتحطيم الرابطة الأيونية بين Na^+ و Cl^-. أما لصهر الميتان CH_4، فإنه لا يلزم تقديم طاقة لتحطيم الروابط المشتركة بين الكربون والهيدروجين، بل يلزم فقط تقديم طاقة كافية، لفصل جزيئات الميتان CH_4 بعضها عن بعض. ولذلك وعلى عكس كلوريد الصوديوم، فإن الميتان ينصهر في الدرجة (–183°س).



الشكل 19.1 : انصهار بلورة غير أيونية. الوحدات جزيئات.

19.1 القوى بين الجزيئية Intermolecular forces

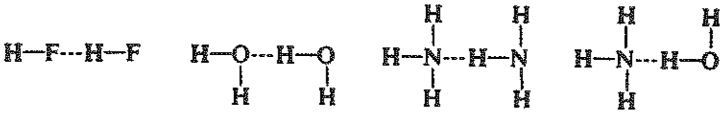
ما أنواع القوى التي تربط الجزيئات المعتدلة بعضها مع بعض؟ يبدو كما في القوى بين الأيونية أن هذه القوى، ذات طبيعة كهرساكنة، تشتمل على تجاذب الشحنات الموجبة والشحنات السالبة. وهناك نوعان من القوى بين الجزيئية؛ التآثرات ثنائي قطب ـ ثنائي قطب، وقوى فاندرفالس (Van der Walls).

إن **التآثرات** ثنائي قطب ـ ثنائي قطب هي جذب النهاية الموجبة لأحد أطراف الجزيء القطبي للنهاية السالبة لجزيء قطبي آخر. في كلوريد الهيدروجين، مثلاً، ينجذب الهيدروجين الموجب نسبياً في أحد الجزيئات إلى الكلور السالب نسبياً في جزيء آخر.

وكنتيجة للتآثرات ثنائي قطب ـ ثنائي قطب، فإن الجزيئات القطبية ترتبط ببعضها مع بعض بقوة أكبر من قوة ارتباط الجزيئات غير القطبية التي لها تقريباً ذات الوزن الجزيئي؛ ينعكس هذا الفرق في شدة القوى بين الجزيئية، على الخواص الفيزيائية للمركبات المدروسة.

هناك نوع خاص من التجاذب القوى ثنائي قطب ـ ثنائي قطب، هو **الرابطة الهيدروجينية** حيث تقوم فيها ذرة هيدروجين بدور جسر بين ذرتين كهرسلبيتين، رابطةً إحداهما برابطة مشتركة، في حين تربط الأخرى بقوة كهرساكنة صرفة.

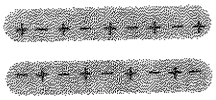
عندما يرتبط الهيدروجين مع ذرة ذات كهرسلبية عالية تتشوه السحابة الالكترونية بشدة وتنحرف باتجاه الذرة الكهرسلبية، كاشفة نواة الهيدروجين. وهكذا، تنجذب بشدة الشحنة الموجبة القوية الموجودة في نواة الهيدروجين المكشوفة إلى الشحنة السالبة التابعة للذرة الكهرسلبية في الجزيء الآخر. تبلغ شدة هذا التجاذب نحو 5 كيلو حريرة/مول، وهو لهذا أصغر بكثير من شدة الترابط المشترك (البالغة نحو 50 ـ 100 كيلو حريرة/مول). التي تربط الهيدروجين مع الذرة الكهرسلبية الأولى. ولكنها أكثر قوة من التجاذبات ثنائي قطب ـ ثنائي قطب الأخرى. يدل على الرابطة الهيدروجينية في الصيغة، عادة، بخط متقطع:



ولكي يكون الارتباط الهيدروجيني مهماً،يجب أن تنتمي الذرتان الكهرسلبيتان كلاهما إلى المجموعة F, O, N فقط. إن الهيدروجين المرتبط بواحد من هذه العناصر هو الذي يكون موجباً بشكل يكفي لحدوث التجاذب مع هذه العناصر الثلاثة التي هي سالبة بشكل يكفي لحدوث ذلك التجاذب. ويعود التأثير الخاص لهذه العناصر الثلاثة إلى تركيز الشحنة السالبة على ذراتهم الصغيرة.

يجب أن توجد قوى تجاذب بين جزيئات المركبات غير القطبية، لأن مثل هذه المركبات يمكن أن تتصلب. تدعى مثل هذه التجاذبات **قوى فاندرفالس** (Van der Waals). لقد تصدى ميكانيك الكم لدراسة هذه القوى التي يمكن توضيح نشأتها بشكل تقريبي كما يلي: يكون التوزع الوسطي للشحنة حول، لنقل، جزيء الميتان متناظراً، بحيث لا

ينشأ عزم ثنائي قطب اجمالي. ولكن الالكترونات تتحول بحيث يكون من المحتمل أن يتشوه التوزع في أي لحظة، وبالتالي ينشأ ثنائي قطب صغير. يؤثر مثل ثنائي القطب اللحظي هذا، في التوزع الالكتروني لجزيء ميتان آخر مجاور. إذ تميل الجهة السالبة لثنائي القطب إلى دفع الالكترونات، في حين تميل الجهة الموجبة إلى جذب الالكترونات؛ وهكذا يولّد ثنائي القطب الناشيء، ثنائي قطب آخر معاكس في الاتجاه للأول في جزيء مجاور.



وعلى الرغم من ثنائيات القطب اللحظية وثنائيات القطب المحرَّضة تتغير باستمرار إلا أن النتيجة النهائية تظهر على شكل الجزيئين. إن لقوى فان ديرفالس هذه مجالاً قصيراً جداً، فهي لا تؤثر إلا في قطع الجزيئات المختلفة التي تكون على تماس وثيق أي بين سطوح الجزيئات. وكما سنرى (الفقرة 12.3) فإن العلاقة بين شدة قوى فان ديرفالس وسطوح الجزيئات، ستساعدنا على فهم تأثير الحجم الجزيئي والشكل الجزيئي على الخواص الفيزيائية.

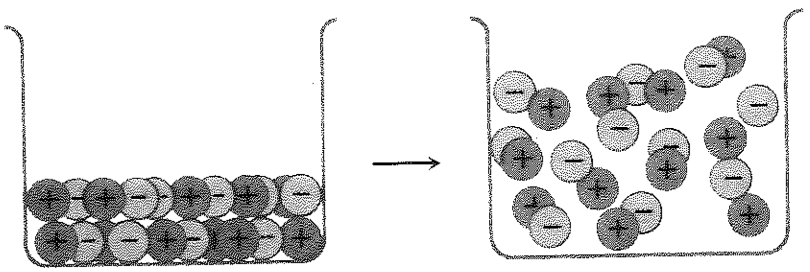
أما بالنسبة للذرات الأخرى غير المرتبطة ـ سواء كانت في جزيء آخر أم في جزء آخر من نفس الجزيء ـ فإن كل ذرة تملك حجماً مؤثراً يدعى نصف قطر فان ديرفالس. فعندما تقترب ذرتان غير مرتبطتين يزداد التجاذب بينهما باستمرار إلى أن يبلغ قيمة عظمى عندما تكونان على وشك التلامس أي عندما تصبح المسافة بين نواتيهما مساوية إلى حاصل جمع نصف قطري فان ديرفالس لهما، إذا ما ارغمت الذرتان على التقارب أكثر من ذلك، فإن تجاذب فان ديرفالس يتحول بسرعة إلى تدافع فان ديرفالس. وهكذا، فإن الذرات غير المترابطة ترحب بالتلامس فيما بينها لكنها تقاوم الازدحام بشدة.

سوف نجد أن قوى تجاذب وتدافع فان ديرفالس، مهمة في فهم البنية الجزيئية.

سنناقش، في الفصل السابع بالتفصيل جميع هذه القوى بين الجزيئية، أي هذه الأنواع من الروابط الثانوية.

20.1 نقطة الغليان Boiling point

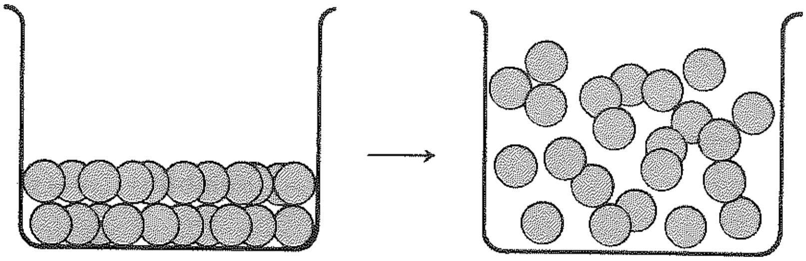
بالرغم من أن الجسيمات في السائل تترتب بانتظام أقل، وتتحرك بحرية أكبر مما هو في البلورة، إلا أن كل جسيم يعاني من جذب عدد من الجسيمات الأخرى. يتضمن الغليان، انتزاع جزيئات مفردة أو أشفاع من الأيونات المتعاكسة الشحنة، من السائل (انظر الشكلين 20.1 و 21.1). يحصل هذا الأمر عندما نصل إلى درجة الحرارة التي تكون فيها الطاقة الحرارية للجسيمات كبيرة بكفاية للتغلب على قوى التلاحم التي تبقيها في السائل.



الشكل 20.1 : غليان سائل أيوني. الوحدات أيونات وأشفاع أيونات.

تكون في الحالة السائلة وحدة المركب الأيوني هي الأيون. ويتثبت كل أيـون بقـوة، بعـدد مـن الأيونـات الأخـرى المعاكسة له بالشحنة. ومرة ثانية، لا يوجد هنا شيء يمكننا تسميته جزيئاً، بشكل صحيح. ويلزم بذل مقدار كبير مـن الطاقة لانتزاع زوجين من الأيونات المتعاكسة بالشـحنة مـن السـائل؛ ولذلـك لا يحصـل الغليـان إلا فـي درجـة حـرارة مرتفعة. تبلغ نقطة غليان كلوريد الصوديوم، مثلاً، 1413°س. ويوجد فـي الحالـة الغازيـة بشـكل زوجيـن مـن الأيونـات يمكن النظر إليهما كأنهما جزيء كلوريد الصوديوم.

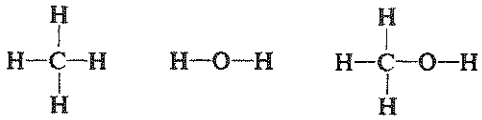
ومرة أخرى تكون الوحدة في الحالة السائلة لمركب غير أيوني هي الجزيء. ويجري التغلب علـى القـوى الجزيئية الداخلية الضعيفة وهي هنا التآثرات ثنائي قطب ـ ثنائي قطب ـ وقوى فان ديرفالس، بسهولة أكبر مما يصادف في حالـة القوى الأيونية الداخلية الشديدة الموجودة في المركبات الأيونية، وذلك يحدث الغليان في درجة حرارة أخفض بكثـير. يغلي الميتان غير القطبي في الدرجة ‎-161.5°س ، وحتـى أن جـزيء كلوريـد الهيدروجيـن القطبـي، يغلـي فـي الدرجـة ‎-85°س .



الشكل 21.1 : غليان سائل غير أيوني. الوحدات هي جزيئات.

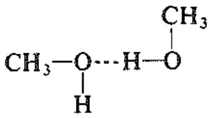
تدعى السوائل التي تتماسـك جزيئاتهـا بروابـط هيدروجينيـة، «السـوائل المترابطـة associated liquids». ويتطلـب تحطيم هذه الروابط الهيدروجينية، قسطاً كبيراً من الطاقة، ولذلك تكون نقطة غليان سـائل مـترافق أعلـى، بصـورة غـير اعتيادية مما يجب أن تكون عليه في سائل لـه نفـس الـوزن الجزيئـي وذات عـزم ثنـائي القطـب. فمثـلاً، يغلـي فلوريـد الهيدروجين بدرجة أعلى بـ 700°س من كلوريد الهيدروجين الأثقل وغير المترافق؛ وكذلك يغلي الماء بدرجة أعلى بـ 160°س من كبريتيد هيدروجين.

وتوجد، أيضاً مركبات عضوية يكون فيهـا الهيدروجيـن مرتبطـاً، مـع الأكسـجين أو مـع النـتروجين، وهنـا، أيضـاً، نصادف الروابط الهيدروجينية. لنأخذ الميتان مثلاً، ولنستبدل بأحد هيدروجيناته، زمرة هيدروكسـيلية (OH—). يكـون المركب الناتج هو (CH_3OH) أي الميتانول، الفرد الأصغر في أسرة الكحولات. يشبه هذا المركب فـي البنيـة الميتـان، وكذلك الماء:



الميتان   الماء   الميتانول

والميتانول كالماء سائل مترافق له نقطة غليان أكبر، بشكل غير اعتيادي من نقطة غليان أي سائل لـه نفـس حجمـه وقطبيته.



وكلما كانت الجزيئات أكبر اشتدت قوى فان دير فالس، حين تبقى الأمور الأخرى كما هي ـ مثل القطبية، والترابط الهيدروجيني ـ إلا أن نقاط الغليان تزداد بازدياد الحجم الجزيئي. تتدرج نقاط غليان المركبات العضوية في الارتفاع ابتداء من تلك التي لجزيء الميتان الصغير، غير القطبي، لكن نادراً، ما نصادف نقاط غليان أعلى من 350°س بكثير؛ ففي درجات الحرارة الأعلى تبدأ الروابط المشتركة في الجزيء بالتحطم، فيحدث التفكك مع حدوث الغليان. لذلك، يستخدم التقطير تحت الضغط المخفض، لإنقاص نقاط الغليان، بغية خفض التفكك إلى حده الأدنى أثناء تقطير المركبات العضوية.

مسألة 8.1 أي المركبات العضوية التالية من المتوقع أن تكون سائلاً مترابطاً؟ ارسم البنى لإظهار الارتباط الهيدروجيني الذي تتوقعه. (أ) CH_3OCH_3؛ (ب) CH_3F؛ (جـ) CH_3Cl؛ (د) CH_3NH_2؛ (هـ) $(CH_3)_2NH$؛ (و) $(CH_3)_3N$.

21.1 الذوبان Solubility

عندما يذوب صلب أو سائل، فإن وحدات البناء ـ سواء كانت أيونات أم جزيئات ـ تنفصل بعضها عن بعض، وتحتل جزيئات المذيب الفراغ الكائن بينها. وكما في الانصهار أو الغليان، يجب تقديم الطاقة، في عملية الذوبان، للتغلب على القوى بين الأيونية أو القوى بين الجزيئية. من أين تأتي الطاقة الضرورية لذلك؟ تأتي الطاقة اللازمة لتحطيم الروابط بين جسيمات المذاب عن طريق تشكل روابط بين جسيمات المذاب وجزيئات المذيب؛ أي أن قوى التجاذب القديمة قد حلت محلها قوة جديدة.

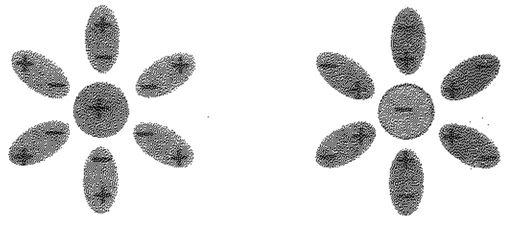
ما هي الآن، تلك القوى التي تكونت بين جزيئات المذيب وجسيمات المذاب؟

لندرس أولاً، حالة **المذابات الأيونية**.

يتطلب التغلب على قوى التجاذب الكهرساكن الشديدة القوة التي تثبت الشبكة البلورية كمية كبيرة من الطاقة. ويعد الماء ومذيبات أخرى عالية القطبية فقط، هي القادرة على إذابة المركبات الأيونية إلى درجة محسوسة. ما نوع الروابط التي تتشكل بين الأيونات والمذيب القطبي؟ إن الجزيء القطبي بالتعريف ذو نهاية موجبة وأخرى سالبة. ينتج عن ذلك تجاذب كهرساكن بين الأيون الموجب والنهاية السالبة لجزيء المذيب، وبين أيون سالب والنهاية الموجبة لجزيء المذيب. تدعى هذه التجاذبات «روابط الأيون ـ ثنائي القطب الأيوني ion-dipole». تكون كل رابطة من روابط «أيون ـ ثنائي قطب» ضعيفة نسبياً، ولكنها عندما تتجمع تقدم طاقة كافية للتغلب على القوى الأيونية الداخلية في البلورة. وفي المحلول يحاط كل أيون بتجمع من جزيئات المذيب، وعليه يقال أن الأيون قد تحلل solvated. وإذا صادف إن كان المذيب هو الماء، يقال عندئذٍ، أنه قد تحلمه hydrated. ففي المحلول، كما في الحالة الصلبة أو السائلة، تكون وحدة المادة مثل كلوريد الصوديوم، هي الأيون، رغم أنها في مثل هذه الحالة، هي أيون متحلل (انظر الشكل 22.1).

ويجب أن يملك المذيب ثابت عزل كهربائي dielectric constant كبير كي يستطيع إذابة المركبات الأيونية، أي

يجب أن يتمتع بخواص عازلة مرتفعة تستطيع تخفيض التجاذب بين الأيونات المتعاكسة الشحنة، بعد حلمهتها.



الشكل 22.1 : التآثرات أيون ـ ثنائي قطب. كاتيون وأنيون محلحلان.

يعود تفوق الماء كمذيب للمركبات الأيونية ليس فقط إلى قطبيته وارتفاع قيمة ثابت عزله الكهربائي، بل إلى عوامل أخرى أيضاً. فهو يحتوي على الزمرة (OH−) ولذلك يستطيع تشكيل الروابط الهيدروجينية. يحلحل الماء، الكاتيونات والأنيونات: الكاتيونات، بسبب قطبها السالب (زوجاها الالكترونيان غير المشترك بهما).؛ والأنيونات، عبر الارتباط الهيدروجيني.

لنعود الآن إلى انحلال **المذابات غير الأيونية.**

تتعين صفات القدرة على الإذابة، للمركبات غير الأيونية، بقطبيتها، بشكل رئيسي. تذوب المركبات غير القطبية أو الضعيفة القطبية، في مذيبات غير قطبية، أو ضعيفة القطبية؛ وتذوب المركبات عالية القطبية في المذيبات العالية القطبية. «الشبيه يذيب شبيهه»، إنها قاعدة مفيدة للغاية. فالميتان يذوب في رباعي كلوريد الكربون، لأن القوى التي تربط جزيئات ببعضها مع بعض ـ قوى فان ديرفالس ـ تحل محلها قوى مشابهة جداً تربط جزيئات الميتان بجزيئات رباعي كلوريد الكربون.

لا يذوب الميتان ولا رباعي كلوريد الكربون، في الماء. لأن جزيئات الماء، العالية القطبية ترتبط بعضها ببعض، بقوة بوساطة التآثرات ثنائي القطب ـ ثنائي القطب، أي الروابط الهيدروجينية، وعليه لا نجد إلا قوى تجاذب ضعيفة جداً بين جزيئات الماء، من جهة، وجزيئات الميتان أو رباعي كلوريد الكربون، من جهة ثانية.

وعلى عكس ذلك، فإن المركب العضوي العالي القطبية، الميتانول CH_3OH، يذوب في الماء بشكل كامل؛ إذ تحل روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الميتانول، محل الروابط الهيدروجينية المماثلة التي كانت موجودة بين جزيئات الميتانول أو التي كانت موجودة بين جزيئات الماء.

إن فهم طبيعة المحاليل، أساسي في فهم الكيمياء العضوية. فأغلب التفاعلات العضوية تجري في المحاليل، وقد أصبح من الواضح جداً أن المحاليل لا يقتصر دورها على تقريب الجزيئات بعضها من بعض بحيث يمكنها أن تتفاعل، بل أن المذيب يشترك في التفاعل الذي يحدث، أما المقدار الذي يشترك به في التفاعل، والطريقة التي يحدث وفقها هذا الاشتراك فلم تتيسر معرفتهما إلا حديثاً. سوف نعود إلى هذا الموضوع ـ الذي بالكاد تطرقنا له هنا ـ في الفصل السابع، بعد أن نعرف المزيد عن التفاعلات العضوية وكيفية حدوثها، ونختبر بتفصيلٍ، الدور الذي يلعبه المذيب.

22.1 الحموض والأسس Acids and bases

لنقم قبل أن نتحول من الخواص الفيزيائية إلى الخواص الكيميائية، بمراجعة موجزة لأحد المواضيع المألوفة والأساسية لفهم الكيمياء العضوية: أي موضوع «الحموضة والأساسية».

قد عرف، الحمض والأساس، بطرق متعددة، يوافق كل منها طريقة خاصة في النظر إلى الخواص الحمضية والأساسية. وسنجد من المفيد النظر إلى الحموض والأسس وفق وجهتي نظر فقط منها؛ تتعلق إحداها، التي اخترناها، بالمسألة التي نقوم بدراستها.

طبقاً لتعريف لوري - برونستد (Lowry - Bronsted)، فإن الحمض هو مادة تتخلى عن بروتون، وأن الأساس هو مادة تتقبل بروتوناً. فعندما ينحل حمض الكبريت في الماء يتخلى الحمض H_2SO_4 عن بروتون (نواة هيدروجين) إلى الأساس H_2O مشكلاً الحمض الجديد (H_3O^+) والأساس الجديد (HSO_4^-). وعندما يتفاعل كلوريد الهيدروجين مع الأمونيا، فإن الحمض (HCl) يتخلى عن البروتون للأساس (NH_3) مشكلاً الحمض الجديد (NH_4^+) والأساس الجديد (Cl^-).

H_2SO_4 +	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	HSO_4^-
الحمض	الأساس		الحمض	الأساس
الأقوى	الأقوى		الأضعف	الأضعف

HCl +	NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+ +	Cl^-
الحمض	الأساس		الحمض	الأساس
الأقوى	الأقوى		الأضعف	الأضعف

وطبقاً لتعريف لوري - برونستد، فإن قوة الحمض تتعلق بميله لإعطاء البروتونات (منح البروتونات)، وكذلك تكون قوة الأساس متعلقة بميله لقبول البروتونات. إن حمض الكبريت وكلوريد الهيدروجين، حمضان قويان، لأنهما يميلان للتخلي عن البروتونات بسهولة؛ وبالعكس، فإن أيونات الكبريتات الهيدروجينية (HSO_4^-)، وأيون الكلوريد (Cl^-) أساسان ضعيفان لأنهما يملكان ميلاً ضعيفاً لقبول البروتونات. وفي جميع التفاعلات التي ذكرناها، يميل التوازن باتجاه تشكيل الحمض الأضعف والأساس الأضعف. وعند مزج (H_2SO_4) المائي مع (NaOH) المائي، فإن الحمض (H_3O^+) «أيون الهيدرونيوم» يتخلى عن بروتون للأساس (OH^-) مشكلاً الحمض الجديد (H_2O)، والأساس الجديد المائي (H_2O). وعندما يمزج (NH_4Cl) المائي مع (NaOH) المائي، فإن الحمض (NH_4^+) «أيون الأمونيوم»، يتخلى عن بروتون للأساس (OH^-) مشكلاً الحمض الجديد (H_2O) والأساس الجديد (NH_3).

H_3O^+ +	OH^-	$\rightleftharpoons$	H_2O +	H_2O
الحمض	الأساس		الحمض	الأساس
الأقوى	الأقوى		الأضعف	الأضعف

NH_4^+ +	OH^-	$\rightleftharpoons$	H_2O +	NH_3
الحمض	الأساس		الحمض	الأساس
الأقوى	الأقوى		الأضعف	الأضعف

ففي كلتا الحالتين تقبل الأساس القوي (OH^-) بروتوناً ليشكل الحمض الضعيف (H_2O). وإذا رتبنا هذه الحموض وفق التسلسل المذكور، فإن علينا بالضرورة أن نرتب الأسس الموافقة (المترافقة) وفق تسلسل معاكس.

ترتيب قوة الحمض $H_2SO_4 > H_3O^+ > NH_4^+ > H_2O$

HCl

ترتيب قوة الأساس $HSO_4^- < H_2O < NH_3 < OH^-$
Cl^-

وكما الحال في الماء، فإن العديد من المركبات العضوية التي تحوي الأكسجين، تستطيع أن تقوم بدور الأسس وتقبل البروتونات؛ فالكحول الإتيلي، وثنائي إتيل الايتر، مثلاً يشكلان أيوني الأكسونيوم (I) و (II) بالترتيب. وللتسهيل، سنقول عن البنية التي هي مثل (I) أنها كحول مبرتن، والبنية التي هي مثل (II) على أنها إيتر مبرتن.

$$C_2H_5\ddot{O}H + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5\overset{\oplus}{\ddot{O}}H(H) + HSO_4^-$$

الكحول الإتيلي — I: أيون أوكسونيوم الكحول الإتيلي المبرتن

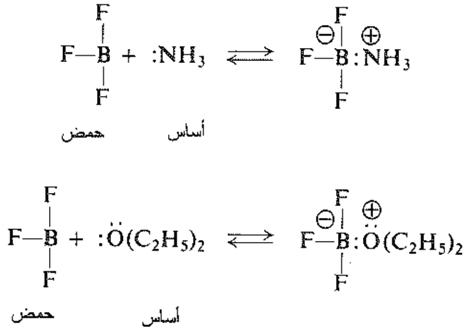
$$(C_2H_5)_2\ddot{O}: + HCl \rightleftharpoons (C_2H_5)_2\overset{\oplus}{\ddot{O}}:H + Cl^-$$

ثنائي إتيل الإيتر — II: أيون أوكسونيوم ثنائي إتيل الإيتر المبرتن

وطبقاً لتعريف «لويس Lewis»، فإن الأساس، مادة تستطيع أن تعطي زوجين من الالكترونات لتشكيل رابطة مشتركة، والحمض مادة تستطيع أخذ زوجي الالكترونات لتشكيل رابطة مشتركة. وهكذا فإن الحمض هو متقبل لأشفاع الالكترونات والأساس هو مانح لها.

ما ورد هو الأكثر أساسية والأكثر عمومية في المفاهيم حمض ـ أساس، لأنه يتضمن جميع المفاهيم الأخرى. إن البروتون، حمض لأنه معوز للالكترونات، ويحتاج زوجين من الالكترونات لإكمال طبقة التكافؤ. وإن أيون الهيدروكسيد والأمونيا والماء، كلها أسس لأنها تملك زوجين من الالكترونات قابلين للتشارك. وفي جزيء فلوريد البور، يملك البور فقط ستة الكترونات في طبقته الخارجية، ولذلك يميل لقبول زوجين آخرين لاتمام الثمانية. وعليه فإن ثلاثي فلوريد البور حمض يمكن أن يتحد مع أسس مثل الأمونيا أو ثنائي إتيل الإيتر.

وكذلك، فإن كلوريد الألمنيوم ($AlCl_3$) حمض للأسباب ذاتها. أما كلوريد القصدير ($SnCl_4$) فإن القصدير يملك ثمانية تامة، ولكنه يستطيع قبول زوجين إضافيين من الالكترونات ($SnCl_6^{2-}$) ولذلك فهو حمض أيضاً.



نضع الإشارة السالبة الاعتيادية على البور في الصيغ السابقة، لأنه يملك الكتروناً أكثر ـ يستفيد من نصف زوجي الالكترونات المشترك بهما مع النتروجين أو الأكسجين ـ مما تستطيع شحنة النواة موازنته؛ ولذلك فقد ظهر النتروجين والأكسجين حاملين شحنة موجبة اعتيادية.

سوف نرى أن مفهوم «لويس Lewis» للأساسية والحموضة، جوهري لفهمنا الكيمياء العضوية. ولكي نوضح أننا

نتكلم عن هذا النوع من الحموض والأساس، سنستخدم غالباً، التعبير حمض لويس (أو أساس لويس) أو في بعض الأحيان، الحمض (أو الأساس) وفق مفهوم لويس.

تتعلق الخواص الكيميائية، كالخواص الفيزيائية، بالبنية الجزيئية، تُرى، ما هي السمات الخاصة بالبنية الجزيئية التي تمكننا من معرفة ما يجب أن نتوقعه بشأن الحموضة والأساسية؟ نستطيع محاولة الإجابة على هذا السؤال بشكل عام الآن، ورغم أننا سنعود إليه مرات عدة فيما بعد.

لكي يكون الجزيء حمضياً، حسب مفهوم لوري - برونستد، يجب أن يحتوي على الهيدروجين في صيغته. وتتعلق درجة الحموضة، هنا، بشكل كبير، بنوع الذرة التي ترتبط مع الهيدروجين، وبشكل خاص، بقابلية تلك الذرة على توطين زوجي الالكترونات الذي تركه أيون الهيدروجين المغادر. ويبدو أن قابلية توطين زوجي الالكترونات، هذه، تتعلق بعوامل عدة، منها: (ا) كهرسلبية الذرة، وكذلك (ب) حجمها. وهكذا نجد ضمن نفس الصف من الجدول الدوري، تزداد الحموضة بازدياد الكهرسلبية:

ترتيب الحموضة $H{-}CH_3 < H{-}NH_2 < H{-}OH < H{-}F$

$H{-}SH < H{-}Cl$

أما ضمن فصيلة معينة، فإن الحموضة تزداد بازدياد الحجم.

ترتيب الحموضة $H{-}F < H{-}Cl < H{-}Br < H{-}I$

$H{-}OH < H{-}SH < H{-}SeH$

ونستطيع، في مجال المركبات العضوية، أن نتوقع حموضة محسوسة حسب مفهوم لوري - برونستد من المركبات التي تحتوي على الزمر (O–H, N–H, S–H).

ولكي يكون الجزيء حمضاً حسب مفهوم لويس يجب أن يكون معوزاً للالكترونات؛ بشكل خاص، يجب أن نبحث عن ذرة تحمل سداسية الكترونية فقط.

مسألة 9.1 تنبأ بالحموضة النسبية لـ : (أ) الكحول المتيلي (CH_3OH) ومتيل الأمين (CH_3NH_2)؛ (ب) الكحول المتيلي (CH_3OH) والميتان تيول (CH_3SH)؛ (جـ) H_3O^+ و NH_4^+.

مسألة 10.1 أيهما الحمض الأقوى في الأشفاع التالية: (أ) (H_2O) أم (H_3O^+)؛ (ب) (NH_4^+) أم (NH_3)؛ (جـ) (H_2S) أم (HS^-)؛ (د) H_2O أم OH^-؟ (هـ) ما هي العلاقة الموجودة بين الشحنة والحموضة؟

ولكي يكون الجزيء أساسياً، حسب مفهومي لوري - برونستد ولويس، فإنه عليه أن يملك زوجين من الالكترونات قابلين للتشارك. تتعين جاهزية هذه الالكترونات غير المشترك بها، بشكل كبير، بالذرة الحاملة لها: كهرسلبيتها، وحجمها، وشحنتها. إن فعل هذه العوامل، هنا، هو بالضرورة معاكس لما يمكن أن نجده في حالة الحموضة؛ فكلما كانت الذرة أكثر قدرة على توطين زوجي الالكترونات كانت جاهزيتهما للتشارك أقل.

مسألة 11.1 رتب كل مجموعة وفق تسلسل الأساسية:

(أ) $F^-, OH^-, NH_2^-, CH_3^-$؛ (ب) HF, H_2O, NH_3؛ (جـ) Cl^-, SH^-؛ (د) F^-, Cl^-, Br^-, I^-؛ (هـ) OH^-, SH^-, SeH^-.

مسألة 12.1 تنبأ بالأساسية النسبية لفلوريد المتيل (CH_3F) والكحول المتيلي (CH_3OH) ومتيل الأمين (CH_3NH_2).

مسألة 13.1 رتب أفراد كل مجموعة حسب تسلسل الأساسية:
(أ) H_3O^+, H_2O, OH^-؛ (ب) NH_3, NH_2^-؛ (جـ) H_2S, HS^-, S^{2-}؛ (د) ما هي العلاقة بين الشحنة والأساسية؟

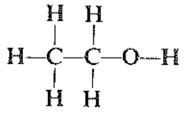
23.1 التماكب Isomerism

قبل أن نبدأ دراستنا المنهجية لمختلف أنواع المركبات العضوية، دعونا نلقي نظرة على أحد المفاهيم التي توضح جيداً الأهمية العميقة للبنية الجزيئية، إنه مفهوم التماكب.

إن مركب الكحول الإتيلي هو سائل يغلي في الدرجة 78°س. تبين التحاليل المجراة وفق الطرق التي ستشرح فيما بعد، الفقرة 28.2) أنه يحتوي على الكربون والهيدروجين والأكسجين حسب النسب التالية (2C:6H:1O). وتبين قياسات طيف الكتلة له أن وزنه الجزيئي يساوي (46). ولذلك يجب أن تكون الصيغة الجزيئية للكحول الإتيلي كما يلي (C_2H_6O). إن الكحول الإتيلي مركب فعال، فمثلاً، إذا ألقيت قطعة من الصوديوم في أنبوب اختبار يحوي الكحول الإتيلي، يحدث غليان عنيف وتذوب قطعة الصوديوم، وينطلق غاز الهيدروجين مخلفاً وراءه مركباً صيغته (C_2H_5ONa). ويتفاعل الكحول الإتيلي مع حمض يوديد الهيدروجين معطياً الماء ومركباً صيغته (C_2H_5I).

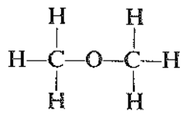
إن مركب ثنائي متيل الإيتر هو غاز نقطة غليانه ‎–24°س. ومن الواضح أنه يختلف عن الكحول الإتيلي. لا يختلف فقط بالخواص الفيزيائية، بل وكذلك بالخواص الكيميائية. إنه لا يتفاعل البتة مع معدن الصوديوم، بل يتفاعل، مثل الكحول الإتيلي، مع حمض يوديد الهيدروجين، لكنه يعطي مركباً صيغته (CH_3I). تظهر التحاليل أن ثنائي متيل الإيتر يحتوي على الكربون والهيدروجين والأكسجين بنفس النسب التي في الكحول الإتيلي. إنه يملك نفس الوزن الجزيئي (46). ونستنتج من ذلك أنه يجب أن يكون له نفس الصيغة الجزيئية (C_2H_6O).

وهكذا نجد هنا، مركبين هما، الكحول الإتيلي وثنائي متيل الإيتر، لهما نفس الصيغة الجزيئية (C_2H_6O)، ولكنهما يختلفان بشكل واضح. كيف يمكن تفسير وجود هذين المركبين؟ والجواب هو أنهما مختلفان في البنية الجزيئية. إذ يملك الكحول الإتيلي البنية الممثلة بـ (I)، ويملك ثنائي متيل الإيتر البنية الممثلة بـ (II). وكما سنرى، فإن الفروق في الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذين المركبين يمكن تفسيرها بالرجوع إلى الاختلاف في بنية كل منهما.



I

الكحول الإتيلي



II

ثنائي إتيل الإيتر

تسمى المركبات المختلفة التي لها نفس الصيغة الجزيئية «مماكبات isomers» (من اليونانية: إيزو تعني مساوي، مير تعني قسم). إنها تحتوي على نفس العدد من نفس النوع من الذرات، غير أن هذه الذرات ترتبط بعضها مع بعض بطرق مختلفة. فالمماكبات إذن، مركبات مختلفة لأنها تملك بنية جزيئية مختلفة.

يؤدي الاختلاف في البنية الجزيئية إلى نشوء اختلاف في الخواص. إن هذا الاختلاف في الخواص الذي يخبرنا أننا نتعامل مع مركبات مختلفة. وقد يكون الاختلاف في البنية - ومن ثم الاختلاف في الخواص - في بعض الأحيان كبيراً

بحيث تلحق المماكبات بعوائل كيميائية مختلفة، كما في حالة الكحول الإتيلي وثنائي متيل الايتر، مثلاً. وفي حالات أخرى يكون الاختلاف في البنية قليلاً جداً بحيث لا يمكن تحديده، إلا بدلالة نماذج جزيئية ثلاثية الأبعاد. وهناك أنواع أخرى من المتماكبات تقع بين هذين الحدين.

مسائل

1. أي مما يلي تتوقع أن يكون أيونياً، وأيها غير أيوني؟ أورد لكل منها بنية الكترونية مبسطة (الفقرة 3.1)، مبيناً فقط، الكترونات طبقة التكافؤ:

(أ) $MgCl_2$	(جـ) ICl	(هـ) $KClO_4$	(ز) $BaSO_4$
(ب) CH_2Cl_2	(د) $NaOCl$	(و) $SiCl_4$	(ح) CH_3NH_2

2. أورد لكل مما يلي البنية الالكترونية البسيطة المحتملة (الفقرة 3.1)، مفترضاً أن كل هذه المركبات مشتركة كلياً. افترض أن كل ذرة (ما عدا الهيدروجين بالطبع) تملك ثمانية كاملة، وأن ذرتين يمكنهما التشارك بأكثر من زوجين من الالكترونات.

(أ) N_2H_4	(د) $COCl_2$	(ز) CO_3^{2-}	(ي) CH_2O
(ب) H_2SO_4	(هـ) $HONO$	(حـ) C_2H_4	(ك) CH_2O_2
(جـ) HSO_4^-	(و) NO_2^-	(ط) C_2H_2	(ل) C_3H_8

3. ما هي الهيئة التي تتوقع أن تكون لكل مما يلي؟

(أ) $(CH_3)_3B$	(هـ) أيون الأميد NH_2^-
(ب) أنيون المتيل CH_3^-	(و) ثنائي متيل الايتر
(جـ) كاتيون المتيلي CH_3^+	(ز) أيون الفلوروبورات BF_4^-
(د) H_2S	(حـ) $(CH_3)_3N$

4. في العديد من الأيونات المعقدة $Co(NH_3)_6^{3+}$ مثلاً، يمكن تصوير الترابط مع الذرة المركزية باستخدام ست مدارات متكافئة هجينة (sp^3d^2) أو (d^2sp^3). استناداً إلى قاعدة التباعد الأعظمي بين المدارات، كيف تتوقع أن تكون البنية الهندسية لهذه المعقدات؟

5. أشر إلى اتجاه عزم ثنائي القطب ، إن وجد، الذي تتوقعه لكل مما يلي:

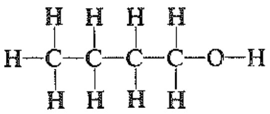
(أ) HBr	(د) CH_2Cl_2	(ز) CH_3OCH_3
(ب) ICl	(هـ) $CHCl_3$	(ح) $(CH_3)_3N$
(جـ) I_2	(و) CH_3OH	(ط) CF_2Cl_2

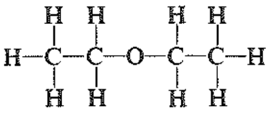
6. (أ) على الرغم من أن جزيء (HCl) (1.27 Å) أطول من جزيء HF (0.92 Å) إلا أنه ذو عزم ثنائي قطب أصغر (1.03 D بالمقارنة مع 1.75 D). كيف يمكنك تفسير هذه الحقيقة؟ (ب) يبلغ عزم ثنائي القطب لجزيء فلوريد الميتان

(CH_3F) (D 1.847); ولجزيء (CD_3F) (D 1.858); (D هو ^2H ديتيريوم). ما هو اتجاه ثنائي القطب (C–D) مقارنة بالرابطة (C–H)؟

7. ما الذي يوضح لك الاختلاف في الخواص بين أستيل أسيتونات الليثيوم (نقطة انصهاره عالية جداً، غير ذواب في الكلوروفورم)، وأستيل أسيتونات البيريليوم (نقطة انصهاره، 108°س، ودرجة غليانه 270°س، يذوب في الكلوروفورم)، بشأن بنية كل منهما؟

8. تبلغ نقطة غليان الكحول نظامي البوتيل، 118°س، وهي أعلى بكثير من تلك التي لمماكبة، ثنائي إتيل الإيتر (35°س)، ومع ذلك، يظهر المركبان نفس الذوبان في الماء (8 غ في 100 غ).


الكحول نظامي البوتيل


ثنائي إتيل الإيتر

كيف تفسِّر هذا الأمر؟

9. أعد كتابة المعادلات التالية لبيان حموض وأسس لوري - برونستد الموجودة، ميِّز بين القوي منها والضعيف كما في الفقرة (22.1).

(أ) $HCl\ (aq) + NaHCO_3\ (aq) \rightleftharpoons H_2CO_3 + NaCl$

(ب) $NaOH\ (aq) + NaHCO_3\ (aq) \rightleftharpoons Na_2CO_3 + H_2O$

(جـ) $NH_3\ (aq) + HNO_3\ (aq) \rightleftharpoons NH_4NO_3\ (aq)$

(د) $NaCN\ (aq) \rightleftharpoons HCN\ (aq) + NaOH\ (aq)$

(هـ) $NaH + H_2O \longrightarrow H_2 + NaOH$

(و) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

كربيد الكالسيوم — الأسيتيلين

10. ما هو حمض لوري - برونستد في: (أ) HCl المذاب في الماء؛ (ب) HCl (غير متأين) المذاب في البنزين؛ (جـ) أي المحلولين أكثر قوة حمضية؟

11. فسر الحقيقة التي تقول أن تقريباً كل مركب عضوي، يحتوي على الأكسجين، يذوب في حمض الكبريت البارد المركز معطياً محلولاً يحصل منه على المركب من جديد لدى التمديد بالماء.

12. كيف يمكنك أن تفسِّر التسلسلات التالية للحموضة؟ حدد بقدر ما تستطيع.

$$HClO_4 > HClO_2 > HClO \quad و \quad H_2SO_4 > H_2SO_3$$

13. اكتب بنى كالتي في الفقرة 23.1 لكل من الصيغ الجزيئية التالية، (استخدم خطاً لأجل كل زوجي الكترونات مشترك) ولجميع المماكبات التي تخطر ببالك. افترض أن كل ذرة (ما عدا الهيدروجين) تملك ثمانية مكتملة، وأن ذرتين يمكنهما التشارك بأكثر من زوجين من الالكترونات.

(أ) C_2H_7N	(جـ) C_4H_{10}	(هـ) C_3H_8O
(ب) C_3H_8	(د) C_3H_7Cl	(و) C_2H_4O

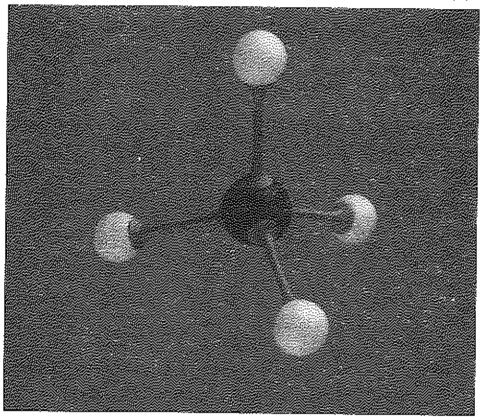
14. في عملية تقطير عادية، يوضع سائل في حوجلة ويسخن، تحت ضغط عادي أو مخفض، حتى تنتهي عملية التقطير. وفي عملية معدلة تدعى «التقطير الومضاني» ينقط السائل ضمن حوجلة مسخّنة بنفس السرعة التي يتقطر فيها، بحيث لا يوجد إلا القليل من السائل في قعر الوعاء، في أي لحظة. ما هي ميزة التقطير الومضاني؟ وفي أي شروط يمكنك استخدامه؟

توجيهات لحل المسائل

إن القيام بحل المسائل أمر ضروري لك، وذلك لسببين هما: الأول، هو أن ذلك سيوجه دراستك في الاتجاه الصحيح؛ والثاني، هو أنه بعد قيامك بدراسة فصلٍ ما، سيتضح لك هل أدركت الغاية أم لا.

ويجب أن تحل جميع المسائل التي يمكنك حلها، ويمكنك طلب المساعدة في حل ما لاتستطيع حله بنفسك. إن المسائل الأولى في كل مجموعة تكون سهلة، لكنها توفر المهارة في وضع الصيغ، وتسمية المركبات، وكذلك في استخدام التفاعلات التي يحتاجها، حتى أفضل الطلاب. أما التمارين الأخيرة في كل فصل فهي من النوع الذي يتصدى له الكيميائيون الممارسون، والذي تختبر قدرتك على استخدام ما تعلمت.

يمكنك التأكد من إجاباتك على العديد من المسائل من الجزء المخصص للإجابات الموجودة في نهاية الكتاب، وباستخدام الفهرس. ويمكنك إيجاد إجابات أكثر كمالاً لجميع المسائل، مشفوعةً باقتراحاتٍ بشأن كيفية التعامل مع كل نمط من المسائل، وذلك في «دليل الدراسة».



2

الميتـــــــــان Methane

طاقة التنشيط. الحالة الانتقالية *Energy of Activation. Transition State*

1.2 المركبات الهيدروكربونية Hydrocarbons

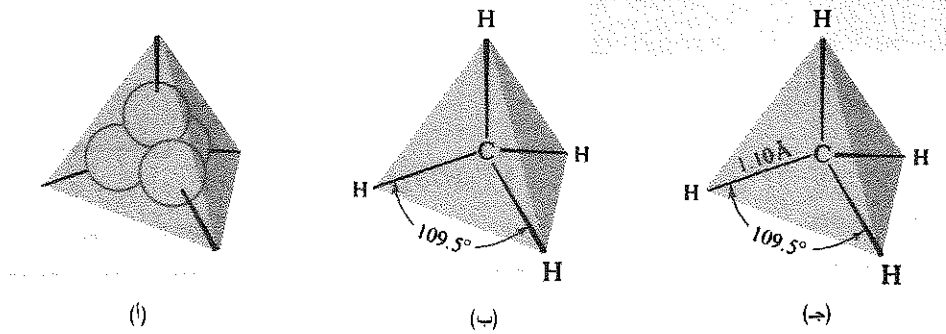
تحوي بعض المركبات العضوية عنصرين فقط هما الهيدروجين والكربون، لذلك تسمى المركبات الهيدروكربونية وتقسم اعتماداً على البنية إلى صنفين رئيسين، هما الأليفاتية والعطرية. وكذلك تقسم الأليفاتية إلى طوائف هي الألكانات والألكنات، والألكينات، ومضاهياتها الحلقية (الألكانات الحلقية)....الخ.

المركبات الهيدروكربونية
- العطرية
- الأليفاتية
  - أليفاتية حلقية
  - ألكينات
  - ألكنات
  - ألكانات

يعد الميتان أبسط عضو في طائفة الألكانات، وكذلك هو أبسط مركب بين جميع المركبات العضوية، صيغته (CH_4). سوف ندرس هذا المركب بشيء من التفصيل، إذ يمكننا تعميم أغلب ما نتعلمه مع شيء من التعديل، على أي ألكان آخر.

2.2 بنية الميتان Structure of methane

كما بيّنا في الفصل السابق (الفقرة 11.1) فإن كل ذرة من ذرات الهيدروجين الأربع ترتبط بذرة الكربون بروابط تشاركية، أي بالتشارك بشفع من الالكترونات. عندما يرتبط الكربون بأربع ذرات أخرى، فإن مداراته الرابطة (المدارات sp^3) المتشكلة من مزج مدار واحد من نوع (s) مع ثلاثة مدارات من نوع (p) تتوجه نحو زوايا رباعي وجوه (الشكل 1.2آ). إن هذا الترتيب رباعي الوجوه هو الترتيب الوحيد الذي يسمح للمدارات بالتباعد إلى أقصى حد ممكن. ولكي يتراكب كل من هذه المدارات بفعالية أكبر، مع المدار s الكروي لذرة هيدروجين، وبالتالي لكي تتشكل رابطة أقوى، فإن على كل ذرة هيدروجين أن تتوضع عند أحد رؤوس رباعي الوجوه (الشكل 1.2ب).

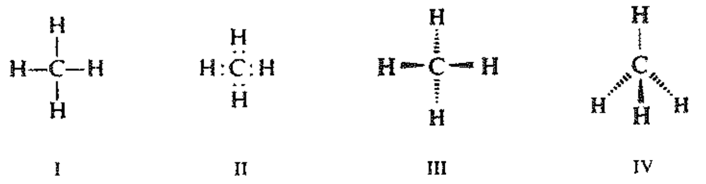


الشكل 1.2 : جزيء الميتان: (آ) المدارات sp^3 رباعية الوجوه، (ب) الشكل المتوقع. توضع نوى H تتوافق مع تراكب أعظمي، (جـ) الهيئة والمقاس

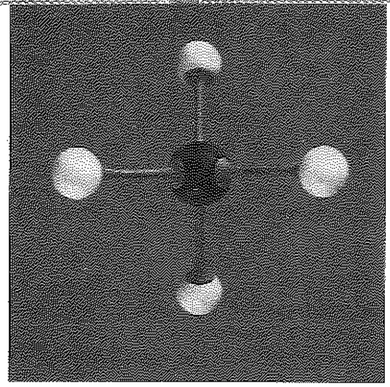
لقد اختبرت البنية الرباعية الوجوه للميتان بوساطة طريقة الانعراج الالكتروني (electron diffraction)، (الشكل 1.2جـ)، التي تبين دون أدنى شك ترتيب الذرات في جزيئات بسيطة كهذه.

سنتفحص فيما بعد بعض الدلائل التي قادت الكيميائيين إلى قبول البنية الرباعية الوجوه هذه قبل وقت طويل من معرفة ميكانيك الكم، والانعراج الالكتروني.

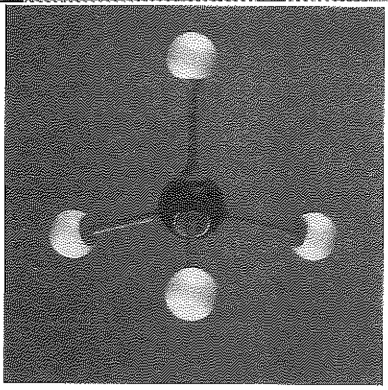
سنكتب صيغة الميتان بشكل عادي باستخدام الخط المستقيم لتمثيل كل شفع من الالكترونات يشترك بهما الكربون والهيدروجين (I). ولتركيز الانتباه على الالكترونات الفردية فقد يشير أحياناً إلى شفع الالكترونات بنقطتين (II). وأخيراً، عندما نرغب في تمثيل الشكل الحقيقي للجزيء سنستخدم الصيغة ثلاثية الأبعاد البسيطة مثل (III) أو (IV).



في الصيغ ثلاثية الأبعاد التي من هذا النوع، يمثل الخط الثخين المتواصل الذي هو على شكل اسفين رابطة تتجه نحونا خارجة من مستوى الورقة؛ ويمثل الاسفين المتقطع، رابطة تبتعد عنّا خلف مستوي الورقة ويمثل الخط العادي رابطة متوضعة في مستوي الورقة. تمثل صيغ مثل (III) و(IV) الميتان كما في الشكلين 2.2أ و 2.2ب، بالترتيب.



(أ)



(ب)

الشكل 2.2 : نماذج لجزيء الميتان موجهة بطرق مختلفة

3.2 الخواص الفيزيائية Physical properties

كما ناقشنا في الفصل السابق (الفقرة 18.1) فإن الوحدة لمثل هذا المركب اللاأيوني هي الجزيء، سواءً كان صلباً أم سائلاً أم غازاً.

وبسبب شدة تناظر جزيء الميتان، فإن قطبية الروابط كربون ـ هيدروجين المفردة يفني بعضها بعضاً، وبالنتيجة يغدو الجزيء لاقطبياً.

يقتصر الترابط بين مثل هذه الجزيئات اللاقطبية على قوى فاندرفالس؛ التي يجب أن تكون ضعيفة في مثل هذه الجزيئات الصغيرة بالمقارنة مع القوى الهائلة الموجودة مثلاً بين أيونات الكلوريد والصوديوم، ولذلك ليس من المستغرب، أن يجري التغلب بسهولة على هذه القوى التجاذبية بوساطة الطاقة الحرارية، إذ يحدث الانصهار والغليان عند درجات حرارة منخفضة جداً: فنقطة الانصهار (–183°س)، ونقطة الغليان (–161.5°س). (قارن هذه القيم مع تلك الموافقة لكلوريد الصوديوم: نقطة الانصهار (81°س) ونقطة الغليان (1413°س). وبالمحصلة فإن الميتان غاز في الدرجة الاعتيادية من الحرارة.

والميتان عديم اللون، وأقل كثافة من الماء عند تسييله، (تبلغ كثافته النسبية 0.4). وبالتوافق مع القاعدة العامة الشبيه يذيب شبيهه؛ فإن الميتان قليل الذوبان في الماء، غير أنه شديد الذوبان في السوائل العضوية، مثل الغازولين، والايتر والكحول. يمثل الميتان بخواصه الفيزيائية نموذجاً لبقية الأفراد المكونة لطائفة الألكانات.

4.2 المصدر Source

إن الميتان هو المنتج النهائي لتفسخ النبات (بدون هواء)، والذي ينتج من تحطم بعض الجزيئات الشديدة التعقيد ولذا فهو يشكل المكوِّن الأكبر (97%) للغاز الطبيعي وإنه الغاز الأكثر خطورة في مناجم الفحم الحجري ويمكن مشاهدته يتقرقر خارجاً إلى سطوح المستنقعات ويدعى لذلك غاز المستنقعات.

وإذا ما أريد الحصول على الميتان النقي جداً يمكن فصله، عن المكونات الأخرى الموجودة معه في الغاز الطبيعي (والتي أغلبها ألكانات)، بوساطة التقطير التجزيئي، لكن يستهلك معظم الميتان كوقود دون تنقية.

ووفقاً لإحدى النظريات، فإن أصول الحياة تعود إلى أرض بدائية محاطة بجو من الميتان، والماء، والأمونيا، والهيدروجين ثم حطمت هذه الجزيئات البسيطة بطاقة الإشعاع القادم من الشمس والانفراغ الكهربائي للبرق إلى شظايا فعالة (جذور حرة 12.2) والتي تتحد لتشكل جزيئات أكبر مؤدية إلى مركبات عضوية شديدة التعقيد وهذه كونت المتعضيات الحية.

أدى اكتشاف الجزيئات العضوية في الفضاء إلى الاعتقاد أن بذرة الحياة العضوية قد تكون في الغيوم بين النجوم.

وجد هارولد أوري، الحائز على جائزة نوبل عام 1953، وطالبه ميلر من جامعة شيكاغو، الدليل على احتمال أن ذلك هو ما قد حدث.

لقد بينا أن الانفراغ الكهربائي يحول مزيجاً من الميتان والماء والأمونيا والهيدروجين إلى عدد كبير من المركبات العضوية من ضمنها الحموض الأمينية التي هي حجر الأساس في بناء البروتينات التي هي بدورها جوهر الحياة (الفصل 36). (وقد يكون من المناسب أن تبدأ هذه الدراسة في الكيمياء العضوية بالميتان وتحوله إلى جذور حرة).

إن الميتان المتولد في التحلل الأخير للمتعضية الحية قد يكون هو المادة التي اشتقت منها المتعضية الحية «من التراب إلى التراب، من الرماد وإلى الرماد، من الغبار وإلى الغبار...».

5.2 التفاعلات Reactions

يمثل الميتان بخواصه الكيميائية، كما بخواصه الفيزيائية، نموذجاً لطائفة الألكانات (الفقرة 18.3). فهو لا يتفاعل إلا مع المواد الشديدة التفاعلية في شروط قاسية جداً، حيث، كما سنرى، تؤدي إلى ذات الشيء، أما الآن فسندرس فقط أكسدته: بالأكسجين، وبالهالوجينات وحتى الماء.

تفاعلات الميتان

1. الأكسدة.

احتراق $$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\text{لهب}} CO_2 + 2H_2O + \text{heat (213 kcal/mol)}$$

نوقش في الفقرة 5.12 $$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\,°C} \underset{\text{أسيتيلين}}{2HC{\equiv}CH} + 2CO + 10H_2$$

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni]{850\,°C} CO + 3H_2$$

2. الهلجنة.

يتطلب حرارة أو ضوء $$CH_4 \xrightarrow{X_2} \overset{\overset{HX}{+}}{CH_3X} \xrightarrow{X_2} \overset{\overset{HX}{+}}{CH_2X_2} \xrightarrow{X_2} \overset{\overset{HX}{+}}{CHX_3} \xrightarrow{X_2} \overset{\overset{HX}{+}}{CX_4}$$

تفاعلية X_2 $F_2 > Cl_2 > Br_2\ (> I_2)$ غير فعال.

■

6.2 الأكسدة. حرارة الاحتراق Oxidation. Heat of combustion

إن احتراق المركبات العضوية متحولة إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء، أمر مميز لها، ويستخدم، في شروط خاصة لتعيين محتواها من الكربون والهيدروجين (الفقرة 28.2).

يعد احتراق الميتان التفاعل الرئيس الذي يحدث لدى حرق الغاز الطبيعي. وليس من الضروري الحديث عن فائدته في الأماكن التي يتوافر فيها فهي جلية واضحة ولا يكون ثنائي أكسيد الكربون والماء هما المرغوب بهما هنا، بل الحرارة الناتجة عن الاحتراق لكن المنتج الأكثر أهمية كما تبين فيما بعد هو ثنائي أكسيد الكربون. إنه أهم غاز بين غازات الدفيئة الزجاجية حيث يسبب تراكمه في الغلاف الجوي ازدياد درجة حرارة الأرض باستمرار (الفقرة 31.3). (أما غازات الدفيئة الزجاجية المهمة الأخرى فهي الميتان ذاته ومركبات كلوروفلورو الكربون التي ستناقش في الفقرة 25.2).

تحدث عملية احتراق المركبات الهيدروكربونية في درجات حرارة عالية فقط توفرها مثلاً شعلة أو شرارة.

ومتى بدأ الاحتراق، فإن التفاعل ينشر حرارة تكون، غالباً، كافية للمحافظة على درجة الحرارة العالية، فتسمح بذلك لعملية الاحتراق بالاستمرار. تدعى كمية الحرارة المنتشرة من احتراق مول واحد من الهيدروكربون متحولاً إلى ثنائي أكسيد الكربون وماء، «حرارة الاحتراق»؛ إن قيمة هذه الحرارة في حالة الميتان تساوي 213 كيلو حريرة.

يمكن إخضاع الميتان إلى أكسدة جزئية متحكم بها أو إلى تفاعل محفز مع الماء في درجة حرارة عالية فيصبح الميتان أكثر أهمية لاعتباره مصدراً لمنتجات أخرى غير الحرارة فهو مصدر؛ للهيدروجين المستخدم في صناعة الامونيا ولمزيج الهيدروجين وأول أكسيد الكربون المستخدم في صناعة الميتانول وكحولات أخرى، وكذلك هو مصدر للأسيتيلين (الفقرة 5.12)، الذي هو بدوره نقطة الانطلاق لتحضير عدد كبير من المركبات العضوية على المستوى الصناعي.

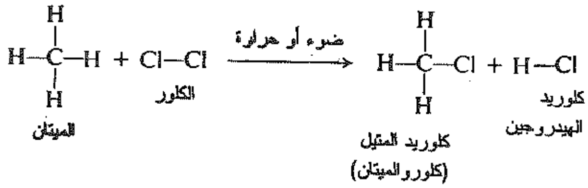
إن أكسدته بالهالوجينات ذات أهمية خاصة لنا - جزئياً، بسبب معرفتنا الأفضل لهذه الأكسدة نسبة إلى تفاعلات الميتان الأخرى - وهي، بشكل أو بآخر، ستكون موضوع مناقشاتنا فيما تبقى من هذا الفصل.

7.2 الكلورة: تفاعل الاستبدال Chlorination: a substitution reaction

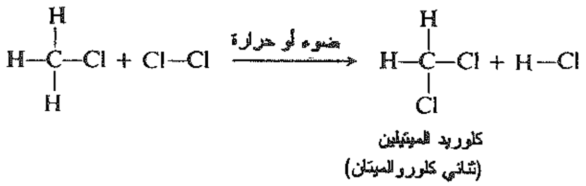
يتفاعل مزيج من الميتان والكلور، تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية أو في درجة حرارة (250–400°س)، بعنف، معطياً كلوريد الهيدروجين ومركباً آخر صيغته (CH_3Cl). نقول عندئذٍ إن الميتان خضع للكلورة ويسمى المنتج كلورو الميتان أو كلوريد المتيل (CH_3 تسمى متيل).

تعد الكلورة تفاعلاً نموذجياً لصف واسع من التفاعلات العضوية المعروفة باسم: تفاعلات الاستبدال.

لقد استبدلت ذرة كلور بذرة هيدروجين (حلت ذرة كلور محل ذرة هيدروجين) في الميتان، ونجد أن ذرة الهيدروجين المستبدلة قد ارتبطت بذرة الكلور الثانية في جزيء الكلور.



يستطيع كلوريد المتيل نفسه أن يخضع لتفاعلات استبدال ليشكل كلوريد هيدروجين آخر، ومركباً صيغته (CH_2Cl_2) يدعى: ثنائي كلورو الميتان أو كلوريد الميتيلين (CH_2 تسمى ميتيلين).



وقد تستمر الكلورة، بأسلوب مشابه، مؤدية إلى ($CHCl_3$)، ثلاثي كلورو الميتان أو الكلوروفورم، ثم (CCl_4)، رباعي كلورو الميتان أو رباعي كلوريد الكربون.

استخدم سابقاً رباعي كلوريد الكربون، بشكل واسع، كأحد مواد التنظيف غير القابلة للاشتعال، وكذلك في حالته المائعة في مطافئ الحريق، ولكن حلت محله لاحقاً إلى درجة كبيرة، مواد أخرى.

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl + HCl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 + HCl \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 + HCl \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 + HCl$$

يتطلب حرارة أو ضوء

الميتان — كلوريد الميثيل — كلوريد الميثيلين — الكلوروفورم — رباعي كلوريد الكربون

8.2 التحكم بالكلورة Control of chlorination

يمكن أن تنتج كلورة الميتان أي مركب من المركبات الأربعة السابقة الذكر، وذلك حسب الخطوة التي يصل إليها التفاعل.

هل نستطيع التحكم بالتفاعل بحيث يكون كلوريد المتيل المنتج العضوي الرئيس؟

أي، هل نستطيع وقف التفاعل عند المرحلة الأولى، الكلورة الأحادية. ربما نتوقع في البدء بسذاجة كما هو واضح أن ننجز ذلك باستخدام مول واحد من الكلور، فقط، لكل مول واحد من الميتان. لنرى ما يحدث إذا قمنا بذلك في بداية التفاعل، يتوافر فقط الميتان ليتفاعل مع الكلور، وبالمحصلة، فإن المرحلة الأولى من الكلورة تحدث وعلى كل حال يعطى هذا التفاعل كلوريد المتيل، وعليه كلما تقدم التفاعل، يختفي الميتان ويحل محله كلوريد المتيل.

وعندما تزداد نسبة كلوريد المتيل، فإنه يتنافس مع الميتان على الكلور المتوافر. ومع مرور الوقت فإن تركيز كلوريد المتيل يزيد عن الميتان، ويفضل الكلور مهاجمة كلوريد المتيل بدلاً من مهاجمة الميتان، وتغدو المرحلة الثانية من الكلورة أكثر أهمية من الأولى. وتتشكل كمية كبيرة من كلوريد الميتيلين، والتي تستطيع بدورها، بشكل مشابه، أن تعطي الكلوروفورم، الذي بدوره يعطي رباعي كلوريد الكربون وعندما نتحرى منتج التفاعل نجده مزيجاً من مشتقات الميتان المتكلورة الأربعة مع بعض الميتان غير المتفاعل.

ويمكن أن يقصر كلياً تقريباً على مرحلة الكلورة الأحادية إذا استخدمنا زيادة كبيرة من الميتان وفي هذه الحال، فإن المكون الأخير من التفاعل، يكون فيه زيادة كبيرة من الميتان غير المتفاعل بالنسبة لكلوريد المتيل.

ويكون من المحتمل عندئذ أن يهاجم الكلور الميتان وليس كلوريد المتيل، وهكذا تصبح المرحلة الأولى من الكلورة هي التفاعل الرئيس.

وبسبب الاختلاف الكبير في نقطتي الغليان هاتين يكون من السهل فصل الزيادة من الميتان (ن.غ 161°س) عن كلوريد المتيل (ن.غ 24°س)، حيث يمكن إعادة مزج الميتان مع المزيد من الكلور وتكرار العملية مرة ثانية.

وعلى الرغم من أن تحول الميتان إلى كلوريد المتيل يكون منخفضاً في كل دورة إلا أن مردود كلوريد المتيل بالنسبة لكمية الكلور المستهلكة يكون كبيراً جداً.

إن استخدام زيادة كبيرة من أحد المواد المتفاعلة هو اسلوب شائع لدى الكيميائي العضوي الذي يرغب في جعل التفاعل مقصوراً على موضع واحد من مواضع الجزيء الفعالة.

9.2 التفاعل مع هالوجينات أخرى: الهلجنة Reaction with other halogens: halogenation

يتفاعل الميتان مع البروم، أيضاً تحت تأثير درجات الحرارة المرتفعة أو بتأثير الأشعة فوق البنفسجية، معطياً المشتقات البرومية الموافقة بروميد المتيل، وبروميد الميتيلين، والبروموفورم، ورباعي بروميد الكربون.

$$CH_4 \xrightarrow{Br_2} \underset{+}{\overset{HBr}{}} CH_3Br \xrightarrow{Br_2} \underset{+}{\overset{HBr}{}} CH_2Br_2 \xrightarrow{Br_2} \underset{+}{\overset{HBr}{}} CHBr_3 \xrightarrow{Br_2} \underset{+}{\overset{HBr}{}} CBr_4$$

الميتان — بروميد الميتال — بروميد الميتيلين — البروموفورم — تيترابروميد الكربون

يتطلب حرارة أو ضوء

تحصل عملية البرومة بسهولة أقل إلى حد ما من الكلورة.

لا يتفاعل الميتان مع اليود بتاتاً، بينما يتفاعل مع الفلور بشدة، وحتى في الظلام يجب التحكم بالتفاعل بحذر في درجة الحرارة العادية حيث يجب أن تمدد المواد المتفاعلة بغاز خامل، وتمزج تحت ضغط منخفض.

وهكذا يمكننا ترتيب الهالوجينات حسب تسلسل تفاعليتها كما يلي:

تفاعلية الهالوجينات $F_2 > Cl_2 > Br_2 (> I_2)$

يعبر الترتيب السابق عن التفاعلية في تفاعل الهالوجينات مع الألكانات الأخرى، وكذلك مع معظم المركبات العضوية الأخرى. إن انتشار التفاعليات كبير جداً بحيث يبدو أن الكلورة والبرومة، فقط تحدثان وفق سرع تجعلهما مفيدتان.

10.2 التفاعلية النسبية Relative reactivity

من خلال دراستنا للكيمياء العضوية سنهتم باستمرار بالتفاعلية النسبية. وسنقارن تفاعليات مختلف الكواشف بالنسبة لذات المركب العضوي، وتفاعليات مختلف المركبات العضوية بالنسبة لذات الكاشف، وحتى تفاعليات المواقع المختلفة في جزيء عضوي بالنسبة لذات الكاشف.

ويجب أن يفهم أننا عندما نقارن التفاعليات فإنما نقارن سرعات التفاعل. فعندما نقول أن الكلور أكثر تفاعلية من البروم بالنسبة للميتان، فإننا نعني أنه في ذات الشروط (نفس التركيز، نفس درجة الحرارة... الخ) يتفاعل الكلور مع الميتان أسرع من البروم أو من وجهة نظر أخرى، نعني أن تفاعل البروم يجب أن يجري في شروطٍ أشد (تركيز أكبر، درجة حرارة أعلى) إذا أريد له أن يجري بنفس السرعة التي يجري فيها تفاعل الكلور.

وعندما نقول أن الميتان لا يتفاعل، البتة، مع اليود، فإننا نعني أن التفاعل بطيء جداً ومن الصعب معرفة درجة حدوثه. وسنرغب في معرفة ليس فقط هذه التفاعليات النسبية، بل كذلك وعندما يكون ممكناً معرفة كيف يمكن تفسيرها.

ولمعرفة العوامل التي تجعل تفاعلاً أكثر سرعة من الآخر، سنستخدم، بتفصيل أكبر، مسألة التفاعلية لمختلف الهالوجينات بالنسبة للميتان. وقبل أن نفعل ذلك على كل حال علينا أن نفهم المزيد عن التفاعل ذاته.

11.2 آليات التفاعل Reaction Mechanisms

من المهم بالنسبة لنا أن نعرف، ليس فقط ما يحدث في تفاعل كيميائي، بل وكذلك كيفية حدوثه أي يجب أن نعلم، ليس فقط الحقائق، بل والنظرية أيضاً فمثلاً، نعلم أن الميتان والكلور يعطيان تحت تأثير الحرارة أو الضوء، كلوريد المتيل وكلوريد الهيدروجين. فكيف يتحول جزيء الميتان إلى جزيء كلوريد المتيل؟

هل يتضمن هذا التحول أكثر من خطوة، وإذا كان الأمر كذلك، ما هي هذه الخطوات؟ ما هو بالضبط تأثير الحرارة أو الضوء؟

تدعى الإجابة على مثل هذه الأسئلة، أي الوصف التفصيلي للتفاعل الكيميائي خطوة خطوة «بالآلية».

والآلية مجرد فرضية وضعت لتفسير الحقائق. وكلما اكتشفت حقائق أكثر، كان على الآلية أن تفسرها وإلا يجب أن تعدل بحيث تستطيع تفسيرها. ويكون من الضروري أحياناً استبعاد الآلية الموجودة لاقتراحات أخرى جديدة.

من الصعب القول أن آلية ما قد تحققت. ومع ذلك، إذا قدمت الآلية تفسيراً مرضياً لمختلف الحقائق، تحققت التنبؤات المجراة استناداً إلى هذه الآلية، وإذا كانت الآلية متوافقة مع آليات التفاعليات ذات الصلة يقال عندئذ أن الآلية مثبتة بشكل جيد، وتغدو جزءاً من نظرية الكيمياء العضوية.

لماذا نهتم بآليات التفاعلات؟ لما كانت الآليات جزءاً من نظرية الكيمياء العضوية. فإنها تساعد في الأطر التي نعلق عليها الحقائق التي نتعلمها.

إن فهمنا للآليات يساعدنا على رؤية النمطية في التفاعلات العضوية المعقدة والهائلة العدد وبالتالي المربكة.

سنجد أن كثيراً من التفاعلات التي تبدو غير ذات صلة بعضها ببعض من نفس الآلية أو وفق آلية متشابهة، وهكذا، فإن أغلب ما نتعلمه عن تفاعل ما، يمكن تطبيقه مباشرة على كثير من التفاعلات الجديدة.

نستطيع، بمعرفة كيفية حدوث تفاعل إجراء تغيير في الشروط التجريبية (ليس عن طريق المحاولة والخطأ وإنما بالمنطق) التي تؤدي إلى تحسين مردود المركب الذي نريد الحصول عليه، أو التي تؤدي، حتى، إلى تغيير مسار التفاعل كلياً لنحصل على مركب مختلف تماماً. وكلما ازداد فهمنا للتفاعلات ازدادت قدرتنا على التحكم بها.

12.2 آلية الكلورة. الجذور الحرة Mechanism of chlorination. Free radicals

سيكون مفيداً دراسة آلية كلورة الميتان ببعض التفصيل. وتطبق نفس الآلية في حالة البرومة، وكذلك تطبق هذه الآلية في الالكانات الأخرى كما في الميتان؛ حتى تطبق، في العديد من المركبات التي تحتوي بعض الأجزاء التي تشبه الألكان، في جزيئها. وهناك آليات ذات صلة وثيقة في الأكسدة (الاحتراق) والتفاعلات الأخرى التي تقوم بها الألكانات.

والأكثر أهمية، فإن هذه الآلية توضح بعض المبادئ العامة التي يمكن تطبيقها على مجموعة كبيرة من التفاعلات الكيميائية. وأخيراً، بدراسة الدليل الذي يدعم الآلية، نستطيع أن نتعلم، بعض الشيء عن كيفية اكتشاف الكيميائي ما يجري في تفاعل كيميائي.

ومن بين الحقائق التي يجب الانتباه إليها ما يلي:

(أ) لا يتفاعل الميتان والكلور في الظلام في درجة الحرارة العادية.

(ب) يحصل التفاعل في الظلام بسهولة عند درجة حرارة أعلى من (250°س)، أو:

(جـ) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية وفي درجة الحرارة العادية.

(د) إن طول موجه الضوء الذي يحرض تفاعل الكلورة هو ذلك المعروف بشكل مستقل أنه يسبب تفارق جزيء الكلور.

(هـ) في التفاعل المحرض بالإشعاع، يحصل على عدة آلاف من جزيئات كلوريد المتيل لكل فوتون ضوئي تمثله الجملة.

(و) إن وجود كمية قليلة من الأكسجين يبطئ التفاعل فترة من الزمن، بعد ذلك يجري التفاعل بشكل عادي، ويتعلق طول الفترة هذه بكمية الأكسجين الموجودة.

(سوف نرى دليلاً آخر على هذه الآلية في الفقرتين 21.2 و 28.4).

إن الآلية التي تفسر هذه الحقائق بشكل مرضٍ وبالتالي تعد الأكثر قبولاً تتوضح، بالمعادلات التالية:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{حرارة أو ضوء}} 2Cl\cdot$$

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

ثم يتكرر، بعدئذٍ (2)، (3)... (2)، (3).... الخ

تمثل الخطوة الأولى، عملية تحطيم جزيء الكلور إلى ذرتي كلور. يتطلب هذا الأمر مثل كسر أي رابطة، طاقة هي (طاقة تفارق الرابطة وقد وجد أنها تساوي في هذه الحالة 58 كيلو حريرة/مول، انظر (الجدول 2.1). تكون الطاقة المستخدمة على شكل حرارة أو ضوء (إشعاع).

$$\text{en طاقة} + :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \longrightarrow :\ddot{Cl}\cdot + \cdot\ddot{Cl}:$$

تخضع جزيئات الكلور لتحلل متجانس (الفقرة 14.1): أي أن فصل الرابطة كلور ـ كلور يحدث بطريقة متناظرة، وعليه فإن كل ذرة تحتفظ بأحد الكتروني الشفع المشكلين للرابطة التشاركية.

إن هذا الالكترون الفردي، ليس متزاوجاً كبقية إلكترونات ذرة الكلور؛ أي ليس له شريك ذو سبين معاكس (الفقرة 6.1). تسمى الذرة أو المجموعة الذرية التي تملك إلكتروناً فردياً (غير متزاوج)، «جذراً حراً». وعند كتابة صيغة الجذر الحر، فإننا نستعمل نقطة للإشارة إلى الالكترون المفرد، تماماً كما نستعمل الإشارة الموجبة والسالبة لتمثيل الأيونات.

ما الذي يحتمل أن تقوم به ذرة كلور بعد تشكلها؟ إنها مثل غالبية الجذور الحرة، شديدة التفاعل بسبب ميلها لربح إلكترون إضافي، تكمل به ثمانيتها؛ ومن وجهة نظر أخرى، نجد أن هناك طاقة قدمت لكلٍ من ذرتي الكلور أثناء تشطر جزيء الكلور، لذلك فإن هذا الجسيم الغني بالطاقة يميل بقوة إلى فقدان طاقته عن طريق تشكيل رابطة كيميائية جديدة.

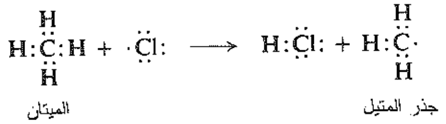
ولكي تتشكل رابطة كيميائية جديدة أي لكي تتفاعل يجب على ذرة الكلور أن تصطدم مع ذرة أخرى أو جزيء آخر.

ما هو الأكثر احتمالاً أن تصطدم به؟ من الواضح، أنه من المحتمل أن تصطدم بالأجسام الأكثر تركيزاً. أي جزيئات الكلور وجزيئات الميتان. ولا يبدو التصادم مع ذرة كلور أخرى، محتملاً، بسبب وجود عدد قليل جداً منها، هذه الجسيمات الفعالة ذات العمر القصير. ومن التصادمات المحتملة تلك الحاصلة مع جزيئات الكلور والتي لا تؤدي إلى أي تغيير إجمالي في التفاعل يحدث لكنه لا يؤدي إلا إلى تبادل بين إحدى ذرات الكلور وذرة كلور أخرى:

$$:\ddot{Cl}\cdot + :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \longrightarrow :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: + :\ddot{Cl}\cdot \qquad \text{تصادم محتمل ولكنه غير منتج}$$

شكل 7

إن التصادم بين ذرة كلور وجزيء الميتان، محتمل ومنتج. وتلتقط ذرة كلور، ذرة هيدروجين ذات الكترون واحد، مشكله جزيء كلوريد الهيدروجين.



تصادم محتمل ومنتج

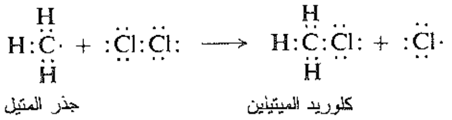
تصبح الآن زمرة المتيل محتوية على إلكترون مفرد، غير مشترك به أي أن ذرة الكربون لا تملك سوى سبعة الكترونات في طبقتها التكافؤية. لقد استهلك جذر حر هو ذرة الكلور، ونتج جذر حر هو ($CH_3\cdot$) مكانه. تمثل هذه العملية الخطوة الثانية من الآلية.

الآن، ماذا يحتمل أن يفعل جذر المتيل هذا؟ إنه شديد التفاعلية مثل ذرة الكلور، ولنفس السبب أي: الميل إلى إتمام الثمانية أو إلى فقد الطاقة نتيجة تشكل رابطة جديدة.

ومرة أخرى فإن التصادم مع جزيئات الكلور أو جزيئات الميتان هو المحتمل، وليس التصادم مع ذرات الكلور أو جذور المتيل، النادرة نسبياً. كذلك فإن التصادم مع جزيء ميتان، لا يمكن أن يؤدي إلا إلى تبديل جذر متيل بجذر متيل آخر.

تصادم محتمل ولكنه غير منتج

وهكذا يكون التصادم بين جذر المتيل وجزيء الكلور تصادماً مهماً. ويمكن أن يلتقط جذر المتيل، ذرة كلور باستخدام أحد الالكترونات الرابطة، ليشكل جزيء كلوريد المتيل.



تصادم محتمل ومنتج

ومنتج آخر هو ذرة كلور. يمثل ذلك الخطوة الثالثة من الآلية.

هنا أيضاً، يترافق استهلاك جسيم فعال مع توليد جسيم آخر. تهاجم ذرة الكلور الجديدة جزيء الميتان لتشكل جذر المتيل، الذي يهاجم جزيء الكلور مولداً ذرة كلور، وتتكرر العملية مرة بعد أخرى لتنتج كل خطوة، ليس فقط جسيماً تفاعلياً جديداً بل وكذلك جزيئاً من المنتج. كلوريد المتيل أو كلوريد الهيدروجين.

ولكن لا يمكن لهذه العملية، أن تستمر إلى ما لا نهاية وكما رأينا سابقاً، فإن اتحاد جسيمين قصيري العمر من الجسيمات النادرة نسبياً، غير محتمل ومع ذلك فإنه يحدث مراراً وعندها يحدث توقف التفاعلات المتسلسلة التي وردت سابقاً، وعندئذ تستهلك الجسيمات التفاعلية ولا يتولد بديل عنها.

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

$$CH_3\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3:CH_3$$

$$CH_3\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow CH_3:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

يتضح، هكذا، كيف تفسر الآلية الحقائق (أ) و (ب) و (جـ) و (د) و (هـ) المذكورة آنفاً في الفقرة 12.2، فالحرارة والضوء، كلاهما يستخدم لشطر جزيء الكلور، وتشكيل ذرات الكلور الأولية؛ ومتى تشكلت هذه الذرات، فإن كلاً منها قد تؤدي إلى تشكيل العديد من جزيئات كلوريد المتيل.

13.2 التفاعلات المتسلسلة Chain reactions

تعد كلورة الميتان، نموذجاً لتفاعل متسلسل وهي تفاعل يتضمن سلسلة من الخطوات، تولّد كل واحدة منها مادة تفاعلية تكون السبب في حدوث الخطوة التالية.

ومع أن التفاعلات المتسلسلة تختلف بشكل واسع في تفاصيلها، إلا أنها تملك جميعاً، صفاتٍ أساسية مشتركة.

(1) $Cl_2 \xrightarrow{\text{حرارة أو ضوء}} 2Cl\cdot$ — خطوة بدء السلسلة

(2) $Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot$

(3) $CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$

(2) و (3): خطوات انتشار السلسلة

ثم يتكرر (2)، (3)، (2)، (3)،... الخ

(4) $Cl\cdot + \cdot Cl \longrightarrow Cl_2$

أو

(5) $CH_3\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$

أو

(6) $CH_3\cdot + \cdot Cl \longrightarrow CH_3Cl$

(4) و (5) و (6): خطوات الانتهاء

تسمى الخطوة الأولى في التفاعل المتسلسل؛ خطوة المبادرة أو خطوة بدء السلسلة حيث تُمتص فيها طاقة تولد جسيماً تفاعلياً، قد تمثل ذلك في التفاعل الحالي، تشطر جزيء الكلور إلى ذرتين (الخطوة 1).

وهناك خطوة أو أكثر من خطوات انتشار السلسلة يستهلك فيها جسيم تفاعلي ويتولد آخر، ويتمثل ذلك هنا بتفاعل ذرات الكلور مع الميتان (الخطوة 2)، وتفاعل جذور المتيل مع جزيئات الكلور (الخطوة 3).

وأخيراً، هنالك خطوات الانتهاء، حيث تستهلك، في كل منها الجسيمات التفاعلية بشكل غير منتج، وتوافق هنا في تفاعل كلورة الميتان، اتحاد جسيمين تفاعليين بعضهما مع بعض، أو جذب جدران وعاء التفاعل لأحد هذه الجسيمات.

يتشكل في شروط محددة، نحو (10.000) جزيء من كلوريد المتيل عند امتصاص كم واحد (فوتون واحد) من الضوء. يحطم كل فوتون جزيء كلور مؤدياً إلى ذرتي كلور، تبدأ كل منهما سلسلة. وتتألف كل سلسلة وسطياً، من (5000) تكرار لدورة انتشار السلسلة قبل أن تتوقف في النهاية.

14.2 المثبطات Inhibitors

أخيراً، كيف يمكن لآلية الكلورة أن تفسر الحقيقة (و) التي تبين أن وجود كمية من الأكسجين تبطئ التفاعل لفترة من الزمن يتعلق طولها بكمية الأكسجين الموجودة، وبعدها يتابع التفاعل بشكل طبيعي؟

يُعتقد أن الأكسجين يتفاعل مع جذر المتيل مشكلاً جذراً واحداً جديداً.

$$CH_3\cdot + O_2 \longrightarrow CH_3\text{–}O\text{–}O\cdot$$

إن الجذر ($CH_3OO\cdot$) أقل تفاعلية من الجذر ($CH_3\cdot$)، ولا يمكن تقديم إلا القليل لاستمرار السلسلة. يقطع جزيء الأكسجين باتحاده مع جذر المتيل، السلسلة، ويمنع بذلك تشكل آلاف الجزيئات من كلوريد المتيل، وهذا يبطئ،

بالطبع، التفاعل بصورة كبيرة جداً. وبعد أن تتفاعل جميع جزيئات الأكسجين الموجودة مع جذور المتيل، يعود التفاعل ليتابع مسيرته الاعتيادية بالسرعة الطبيعية.

تدعى المواد التي تبطئ أو توقف التفاعل حتى ولو وجدت بكمية قليلة، «المثبطات inhibitors». تدعى الفترة الزمنية التي يدوم فيها التثبيط، قبل أن يعود التفاعل عادياً، «فترة التثبيط».

تتميز التفاعلات المتسلسلة، مهما كان نوعها، بإمكانية تثبيطها، باستخدام كمية صغيرة، نسبياً، من مادة ما، ويعد هذا الأمر أحد الأدلة التي ترشدنا إلى أن التفاعل الذي نتعامل معه هو تفاعل متسلسل. قد يكون من الصعب تصور كيف يستطيع عدد قليل من الجزيئات، منع تفاعل عدد كبير من جزيئات أخرى (سوف نصادف بشكل متكرر، استخدام الأكسجين لتثبيط التفاعلات بالجذور الحرة).

15.2. حرارة التفاعل Heat of reaction

أثناء معالجتنا لتفاعل كلورة الميتان، كان اهتمامنا الرئيسي منصباً على الجسيمات المتضمنة في التفاعل - جزيئات وذرات - والتغيرات التي تعانيها. ومع ذلك، وكما في أي تفاعل فإن من الأهمية بمكان العناية بالتغيرات الطاقية الحاصلة لاحقاً لأن هذه التغيرات تعين إلى مدى بعيد، مقدار سرعة التفاعل، وتعين في الواقع هل سيحدث التفاعل أم لا.

ويمكننا، باستخدام طاقات التفارق المتجانس للروابط homolytic bond dissociation المعطاة في الجدول (2.1)، إجراء حسابات التحولات الطاقية التي تحدث في عدد كبير من التفاعلات.

ونجد في تحول الميتان إلى كلوريد المتيل، أن زوجين من الروابط (CH_3 - H)، و (Cl–Cl) يتحطمان، مستهلكين 104 + 58 = 162 كيلو حريرة/مول من الطاقة.

وتتشكل في ذات الوقت رابطتان جديدتان (CH_3–Cl) و (H–Cl)؛ محررتين 84 + 103 = 187 كيلو حريرة/مول من الطاقة. وبالمحصلة يتحرر (25 كيلو حريرة) من الطاقة في تحول كل مول من الميتان إلى مول من كلوريد المتيل. إذن فالتفاعل ناشر للحرارة، (نلاحظ أن هذه الحسابات تتطلب معرفتنا لآلية التفاعل).

$$CH_3\text{–}H + Cl\text{–}Cl \longrightarrow CH_3\text{–}Cl + H\text{–}Cl$$

$$\underbrace{104 \qquad 58}_{162} \qquad\qquad \underbrace{84 \qquad 103}_{187} \qquad \Delta H = -25 \text{ كيلوحريرة}$$

وعندما تتحرر طاقة فإن، المحتوى الحراري (الانتالبي)، (H) للجزيئات يجب أن يتناقص وعندها يعطي التغير في المحتوى الحراري (ΔH) إشارة سالبة، (في حالة تفاعل ماص للحرارة، حيث تمتص الطاقة، يشار إلى ازدياد المحتوى الحراري في الجزيئات بقيمة (ΔH) موجبة).

> **مسألة 1.2** احسب مقدار (ΔH) الموافق لتفاعل الميتان مع: (أ) البروم؛ (ب) اليود؛ (جـ) الفلور.

يعبر المقدار (‎−25 كيلو حريرة)، الذي حسبناه، عن قيمة (ΔH) الإجمالية للتفاعل الكلي. وتتوضح صورة أكثر فائدةً، للتفاعل، من قيم (ΔH) الموافقة لكل من خطواته. وتحسب هذه القيم فيما يلي:

(1)	$\underset{(58)}{Cl-Cl} \longrightarrow 2Cl\cdot$	$\Delta H = +58$ كيلوحريرة
(2)	$Cl\cdot + \underset{(104)}{CH_3-H} \longrightarrow CH_3\cdot + \underset{(103)}{H-Cl}$	$\Delta H = +1$
(3)	$CH_3\cdot + \underset{(58)}{Cl-Cl} \longrightarrow \underset{(84)}{CH_3-Cl} + Cl\cdot$	$\Delta H = -26$

يبدو جلياً، لماذا لا يحدث هذا التفاعل، مع أنه ناشر للحرارة، فقط، سوى في درجة حرارة عالية (في غياب الضوء) إن خطوة المبادرة التي لا يحدث التفاعل بدونها هي ماصة للحرارة بشدة وتحدث هذه الخطوة بسرعة فقط في درجات حرارة عالية. حالما تتشكل ذرات الكلور، فإن خطوتي انتشار السلسلة تكون إحداهما ماصة للحرارة قليلاً، والثانية ناشرة للحرارة ـ تتكرر هاتان الخطوتان مراراً قبل أن تنقطع السلسلة. إن تحطم الكلور الصعب هوالحاجز الذي يجب تجاوزه قبل حدوث الخطوات السهلة التالية.

مسألة 2.2 احسب (ΔH) للخطوات الموافقة، لتفاعل الميتان مع: (أ) البروم؛ (ب) اليود؛ (جـ) الفلور.

لقد قدرنا، سابقاً، أن التفاعلات الناشرة للحرارة تحدث بسهولة، وأنها، سريعة إلى حد ما في درجات الحرارة العادية، فيما تكون التفاعلات الماصة للحرارة صعبة الحدوث، أي أنها بطيئة إلا في درجات الحرارة العالية.

إن هذه العلاقة المفترضة بين (ΔH) وسرعة التفاعل هي قاعدة مفيدة عند عدم توافر المعلومات الأخرى ولكنها ليست علاقة ضرورية، حيث أن هنالك الكثير من الاستثناءات لتلك القاعدة. ولذلك سنتابع في مناقشة كمية أخرى للطاقة، إنها طاقة التنشيط، التي تتعلق بسرعة التفاعل بشكل أمثل.

16.2 طاقة التنشيط Energy of activation

لمعرفة ما يحدث فعلاً خلال تفاعل كيميائي، دعونا ننظر بشكل أدق إلى مثال محدد هو هجوم ذرات الكلور على الميتان:

$$Cl\cdot + \underset{(104)}{CH_3-H} \longrightarrow \underset{(103)}{H-Cl} + CH_3\cdot \qquad \Delta H = +1 \text{ كيلوحريرة} \quad E_{act} = 4 \text{ كيلوحريرة}$$

إن هذا التفاعل، بسيط نسبياً ويحدث في الطور الغازي، لذلك لا يعقّد بوجود المذيب، يتضمن تآثراً بين ذرة مفردة وأبسط جزيء عضوي. ومع ذلك لا يمكن أن نتعلم منه بعض المبادئ التي تطبق على أي تفاعل.

ما الذي يجب أن يحدث ليحصل هذا التفاعل؟ قبل كل شيء، يجب على ذرة الكلور وجزيء الميتان أن يتصادما. لما كانت القوى الكيميائية قصيرة المدى جداً، فإن الرابطة هيدروجين ـ كلور، لا تتشكل إلا عندما تكون الذرتان على تماس مباشر.

ولكي يكون التصادم فعالاً، يجب عليه، أيضاً، أن يقدم كمية معينة دنيا من الطاقة.

إن تشكل الرابطة (H–Cl) يحرر كمية من الطاقة مقدارها 103 كيلو حريرة/مول، أما كسر الرابطة (CH_3–H) فيتطلب 104 كيلو حريرة/مول. قد نتوقع أنه يلزم فقط 1 كيلو حريرة/مول من الطاقة الإضافية ليحدث التفاعل؛ ولكن الأمر ليس كذلك.

إن كسر رابطة وتشكل أخرى ليس متواقتاً بشكل تام، وكذلك فإن الطاقة المتحررة ليست متوافرة تماماً للأخرى. فقد أثبتت التجارب أنه يلزم تقديم (4 كيلو حريرة/مول) من الطاقة كي يحدث التفاعل.

تدعى كمية الطاقة الدنيا التي يجب أن تقدم عن طريق التصادم لكي يجري التفاعل «طاقة التنشيط» (E_{act}).

وتستمد هذه الطاقة من الطاقة الحركية للجسيمات المتحركة. تولد أغلب التصادمات طاقة أقل من هذا الحد الأدنى، ولذا فهي غير مثمرة، وعندها ترتد الجسيمات الأصلية متباعدة ببساطة تامة.

وتؤدي، فقط، التصادمات الصلبة بين الجسيمات إلى تحرك أحدهما أو كلاهما بسرعة غير عادية وتكون نشطة وكافية لحدوث التفاعل. وفي مثالنا الحالي، يكون تصادم واحد فقط من أصل (40) ذا طاقة كافية لحدوث التفاعل في درجة حرارة (275°س).. وأخيراً، بالإضافة إلى أن التصادمات ذات طاقة كامنة فإنها يجب أن تحدث عندما تتوجه الجسيمات بشكل مناسب.

إذن، يجب على جزيء الميتان، في لحظة التصادم، أن يدور بحيث يجعل ذرة الهيدروجين تتلقى كامل قوة الصدم. ففي مثالنا الحالي، يكون هنالك، فقط، تصادم واحد من كل ثمانية موجهة بشكل مناسب.

وبشكل عام، يتطلب التفاعل الكيميائي تصادمات ذات طاقة كافية (E_{act}) وتوجه مناسب. وتوجد طاقة تنشيط، لكل تفاعل تتفكك فيها الروابط، حتى في التفاعلات الناشرة للحرارة، حيث طاقة تشكل الرابطة تزيد عن تلك التي يستهلكها في كسر الرابطة.

إن هجوم ذرة البروم على جزيء الميتان أكثر امتصاصاً للطاقة حيث تبلغ $\Delta H = 16$ كيلو حريرة/مول.

$$\underset{}{Br\cdot} + \underset{(104)}{CH_3\text{—}H} \longrightarrow \underset{(88)}{H\text{—}Br} + CH_3\cdot \qquad \Delta H = +16\ \text{كيلوحريرة} \quad E_{act} = 18\ \text{كيلوحريرة}$$

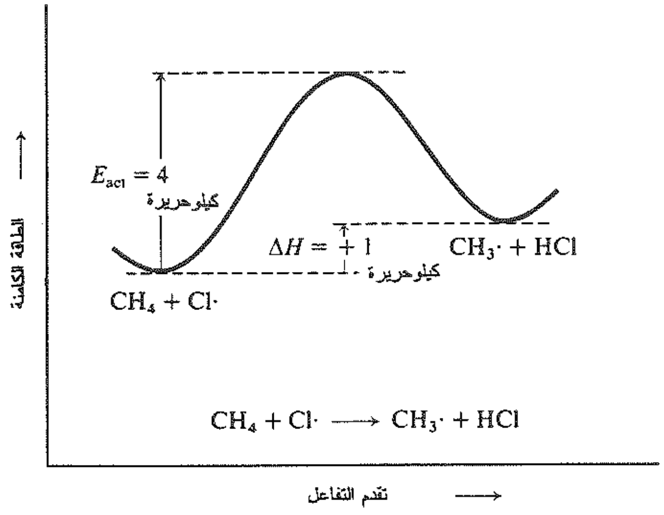
يحتاج كسر الرابطة (CH_3–H) (104 كيلو حريرة/مول)، ويتولد من تشكل الرابطة (H–Br) فقط (88 كيلو حريرة/مول). من المؤكد أنه، حتى لو كانت كمية الطاقة المتحررة متوافرة تماماً من أجل كسر الرابطة، فإنه يلزم، على الأقل تقديم طاقة إضافية مقدارها (16 كيلو حريرة/مول) عن طريق التصادم. وبتعبير آخر، يجب أن تكون طاقة التنشيط (E_{act})، لتفاعل ماص للحرارة مساوية على الأقل أكبر من (ΔH). وكما هو عموماً صحيح، فإن (E_{act}) للتفاعل السابق هي 18 كيلو حريرة/مول وهي أكبر قليلاً من قيمة (ΔH).

17.2 تقدم التفاعل: تغيرات الطاقة Progress of reaction: energy changes

يمكن رؤية العلاقات الطاقية هذه بشكل أوضح، على مخططات مثل المعطاة في الشكل 3.2 والشكل 4.2.

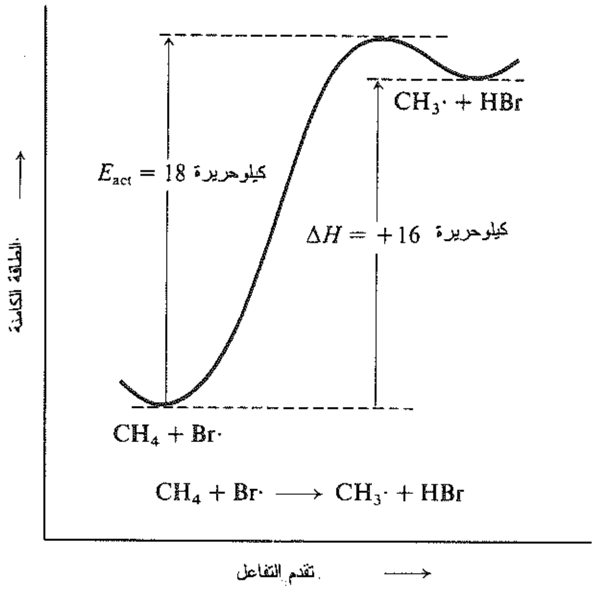
يمثل تقدم التفاعل بالاتجاه الأفقي، بدءاً من المتفاعلات يساراً وحتى المنتجات إلى يمين المنحني. يدل ارتفاع منحني الطاقة الكامنة (كامل الطاقة باستثناء الطاقة الحركية) على أي مرحلة من مراحل التفاعل.

دعنا نتبع مسار التفاعل في الشكل 3.2. نبدأ بمنخفض للطاقة الكامنة لجزيء الميتان وذرة الكلور. تتحرك هذه الجسيمات، ولذا تمتلك طاقة حركية بالإضافة إلى الطاقة الكامنة المبينة. يتغير مقدار الطاقة الحركية باختلاف زوجي الجسيمات المحدد إذ أن بعضها يتحرك أسرع من الآخر. ثم يتصادمان وتتحول الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة. وبازدياد الطاقة الكامنة يبدأ التفاعل، ونتسلق هضبة الطاقة. إذا تحول من الطاقة الحركية ما يكفي، فإننا نصل القمة (قمة الهضبة) ونبدأ بالهبوط من الطرف الآخر.



الشكل 3.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: تفاعل الميثان - ذرة كلور

خلال الهبوط، تتحول الطاقة الكامنة إلى طاقة حركية، حتى نصل إلى مستوى المنتجات. تملك، هنا، المنتجات كمية من الطاقة أكبر قليلاً مما كانت تمتلك المتفاعلات، ونجد أنفسنا في منخفض للطاقة أعلى بقليل من المنخفض الذي بدأنا منه. مع هذه الزيادة في الطاقة الكامنة يجب أن يكون هناك تناقص موافق، في الطاقة الحركية تتحرك الجسيمات الجديدة كل على حده، ولما كانت هذه الجسيمات تتحرك ببطء أكثر من الجسيمات التي تشكلت منها، يحدث هبوط في درجة الحرارة وتمتص الحرارة من المحيط. في تفاعل البروم، المبين في الشكل (4.2)، نتسلق هضبة أعلى بكثير وتنتهي إلى منخفض أكثر ارتفاعاً. إن التزايد في الطاقة الكامنة - والتناقص الموافق في الطاقة الحركية - أكبر بكثير مما هو عليه في تفاعل الكلور؛ ويجب امتصاص حرارة أكثر من المحيط.



الشكل 4.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: تفاعل الميثان - ذرة بروم

يتبع التفاعل الناشر للحرارة نفس المسار. (خذ، على سبيل المثال، معكوس تفاعل البروم؛ الذي يُقرأ من اليمين إلى اليسار في الشكل 4.2). في هذه الحالة تملك المنتجات طاقة كامنة أقل من تلك التي تملكها المتفاعلات.

وهكذا نصل إلى نهاية صغرى منخفضة أكثر من تلك التي غادرناها. وهنا نجد أن الجسيمات الجديدة تملك طاقة حركية أكبر من تلك التي تملكها الجسيمات التي تشكلت منها وعليه فهي تتحرك أسرع، ونلاحظ ارتفاعاً في درجة الحرارة وتنتشر الحرارة إلى المحيط.

يوجد في أي تفاعل العديد من التصادمات التي تقدم، قليلاً جداً من الطاقة اللازمة كي نصل إلى قمة الهضبة. تكون هذه التصادمات غير مثمرة، ونعود أدراجنا إلى وادي الانطلاق.

تقدم العديد من التصادمات طاقة كافية، لكنها تحدث عندما تكون الجزيئات موجهة بشكل غير مناسب. نتسلق، عندئذ، هضبة الطاقة، لكننا نكون في الطريق؛ ويمكن أن نتسلق حتى ارتفاع عالٍ جداً دون أن نجد الممر المؤدي إلى الوادي التالي.

إن الفرق في المستوى بين الواديين، بالطبع، هو (ΔH)؛ وإن الفرق في المستوى بين المتفاعلات وقمة الهضبة هو (E_{act}). نحن معنيون، فقط، بهذه الفروق، وليس بالارتفاع المطلق في أي مرحلة من التفاعل. حتى إننا لسنا معنيين، حتى بالمستويات النسبية للمتفاعلات، في تفاعلي الكلور والبروم. إننا نحتاج إلى معرفة أن في تفاعل الكلور، نتسلق هضبة بارتفاع (4 كيلو حريرة/مول)، ونصل إلى وادٍ ذي طاقة أعلى بمقدار (1 كيلو حريرة) من نقطة الانطلاق؛ وهكذا، ففي تفاعل البروم نتسلق هضبة ارتفاعها (18 كيلو حريرة) ونصل إلى وادي ارتفاعه (16 كيلو حريرة) بالمقارنة مع نقطة الانطلاق.

وكما سنرى، فإن ارتفاع الهضبة (E_{act}) هو الذي يحدد سرعة التفاعل، وليس الفرق بين مستوي الواديين، ΔH. وبالانتقال إلى وادٍ أخفض، قد تكون الهضبة عالية جداً، وقد تكون منخفضة جداً أو حتى غير موجودة. وبالانتقال إلى وادٍ أعلى فلا يمكن أن تكون الهضبة أخفض من الوادي المقصود، وهذا يعني أنه في تفاعل ماص للحرارة يجب أن تكون (E_{act}) على الأقل من رتبة (ΔH).

إن مخطط طاقة، كالذي رأيناه في الشكلين 3.2 و 4.2 مفيد، بشكل خاص، لأنه لا يخبرنا عن التفاعل المدروس فحسب، بل وعن التفاعل المعاكس له أيضاً.

لنتحرك من اليمين إلى اليسار في الشكل (3.2) مثلاً.

نجد أن التفاعل يملك طاقة تنشيط تساوي (3 كيلو حريرة)،

$$\underset{}{CH_3\cdot} + \underset{(103)}{H{-}Cl} \longrightarrow \underset{(104)}{CH_3{-}H} + Cl\cdot \qquad \Delta H = -1 \qquad E_{act} = 3$$

طالما أننا نتسلق الهضبة من الوادي الأعلى في هذه الحالة. لذلك فهو تفاعل ناشر للحرارة، ΔH = −1 كيلو حريرة.

وبنفس الأسلوب يمكن أن نرى من الشكل 4.2 أن التفاعل يملك طاقة تنشيط تساوي (2 كيلو حريرة)، وأنه ناشر للحرارة (ΔH = −16 كيلو حريرة). (نلاحظ أنه، حتى رغم أن هذين التفاعلين ناشران للحرارة، فإنهما يملكان طاقة تنشيط).

$$CH_3\cdot + \underset{(88)}{H{-}Br} \longrightarrow \underset{(104)}{CH_3{-}H} + Br\cdot \qquad \Delta H = -16 \qquad E_{act} = 2$$

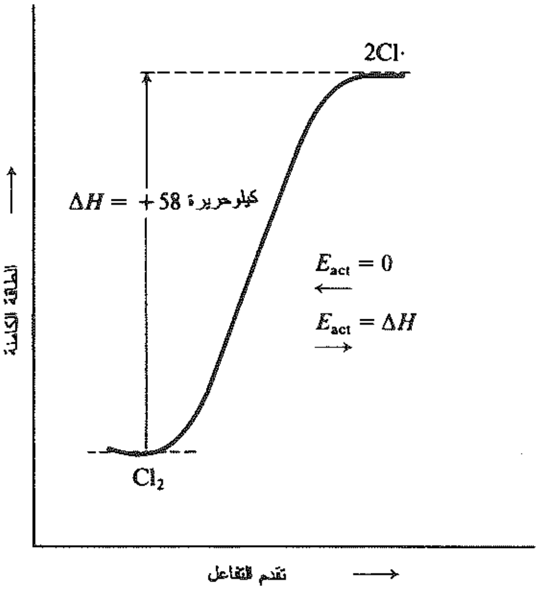
إن تفاعلاً مثل شطر جزيء الكلور إلى ذرتين، يقع ضمن مجموعة خاصة:

$$\underset{(58)}{\cdot\text{Cl—Cl}} \longrightarrow \text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl} \qquad \Delta H = +58 \qquad E_{act} = 58$$

تتحطم هنا رابطة ولا تتشكل روابط جديدة. يكون التفاعل العكسي هو اتحاد ذرتي كلـور لا يشـمل كسـر روابـط وبالتالي، فإنه يتوقع أن يحدث بسهولة كبيرة - في الواقع، دون طاقة تنشيط البتة.

$$\text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl} \longrightarrow \underset{(58)}{\text{Cl—Cl}} \qquad \Delta H = -58 \qquad E_{act} = 0$$

ولقد عد هذا الأمر، بشكل عام، صحيحاً في التفاعلات التي تتضمن اتحاد زوجين من الجذور الحـرة. إذ لا يوجـد هضبة نتسلقها لدى الانتقال من ذرتي كلور إلى جزيء كلور، بل ببساطة هناك ميل انحداري، يجب أن يتضمـن شـطر جزيء كلور، ببساطة، صعوداً مائلاً، كما هو مبين في الشكل (5.2). وهكذا، فإن طاقـة تنشـيط (E_{act}) تحطـم جـزيء الكلور؛ ويجب أن تساوي (ΔH) (58 كيلو حريرة). يعتقد، بشكل عام، أن هذه المساواة بين (E_{act}) و (ΔH) قائمة فـي التفاعلات التي تتفكك فيها الجزيئات إلى جذور حرة.



الشكل 5.2 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء تقدم التفاعل: تفارق بسيط

18.2 سرعة التفاعل Rate of reaction

يحصل التفاعل الكيميائي نتيجة لتصادمات ذات طاقة كافيـة وتوجـه مناسـب. وهكـذا، تكـون سـرعة التفـاعل هـي السرعة التي تحدث وفقها التصادمات الفعالة، لنقل أنها عدد التصادمات الفعالة التي تنجز في كل ثانية بالنسبة لكل ليتر من حيز التفاعل.

نستطيع، إذن، التعبير عن السرعة بجداء الثلاثة عوامل (العدد الذي يعبر عن احتمال وقوع تصادم ما ويملك التوجـه المناسب بشكل عام يدعى، عامل الاحتمال probability factor). يستطيع كل شيء يؤثر في أي من هـذه العوامـل، أن يؤثر في سرعة التفاعل.

عدد التصادمات الفعالة في الليتر/ ثا	=	عدد التصادمات الكلي في الليتر / ثانية	×	جزء التصادمات التي تملك طاقة كافية	×	جزء التصادمات التي تملك التوجه الصحيح
السرعة	=	تواتر التصادم	×	عامل الطاقة	×	عامل الاحتمال (عامل التوجه)

يتعلق تواتر التصادم بـ (آ) مقدار تقارب الجسيمات من بعضها، أي التركيز أو الضغط؛ (ب) بحجم الجسيمات (جـ) بسرعة تحركها، التي تتعلق بأوزانها وبدرجة الحرارة.

نستطيع تغيير التركيز ودرجة الحرارة، وبالتالي نغير السرعة. ولا بد أن نكون على معرفة بالحقيقة التي تقول: إن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة السرعة، ويحدث ذلك، بالطبع، بزيادة تواتر التصادم. إن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة تواتر التصادم؛ وكما سنرى، يؤدي، كذلك، إلى زيادة عامل الطاقة، وإن هذا الأخير كبير جداً بحيث يغدو تأثير درجة الحرارة في تواتر التصادم بالمقارنة غير مهم.

إن حجم الجسيمات ووزنها، من الصفات المميزة لكل تفاعل التي لا يمكن تغييرها. وعلى الرغم من أنها تتباين بشكل واسع، من تفاعل إلى آخر فإن هذا التباين لا يؤثر كثيراً في تواتر التصادم. إن الوزن الثقيل يجعل حركة الجسيم أبطأ، في درجة حرارة معطاة، وبالتالي يؤدي إلى خفض تواتر التصادم. وبشكل عام، يكون الجسيم الأثقل أكبر حجماً ويميل الحجم الكبير إلى زيادة تواتر التصادم. وبالتالي يميل هذان العاملان إلى إفناء أحدهما الآخر.

يتعلق عامل الاحتمال بأبعاد الجسيمات الهندسية وبنوع التفاعل الجاري. وهو لا يتغير كثيراً في التفاعلات المتقاربة.

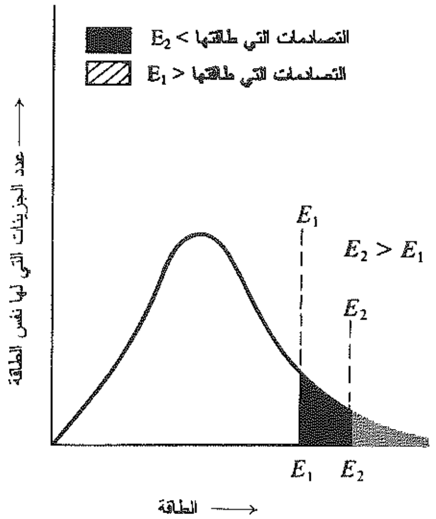
إن الطاقة الحركية للجزيئات المتحركة ليست هي المصدر الوحيد للطاقة اللازمة للتفاعل، إذ يمكن أن تتولد الطاقة، مثلاً، من اهتزاز مختلف الذرات ضمن الجزيء. لا يتعلق عامل الاحتمال فقط بنوعية الذرات في الجزيء والتي تعاني التصادم، بل وبنوع ترتب الذرات (وضعية الذرات) الأخرى في الجزيء وقت التصادم أيضاً. إن عامل الطاقة هو العامل الأكثر أهمية في تعيين السرعة إنه جزء التصادمات ذات الطاقة الكافية. ويتعلق هذا العامل بدرجة الحرارة التي نستطيع التحكم بها، وبطاقة التنشيط، التي هي من ميزات (تميز) كل تفاعل.

تملك جزيئات ذات مقاس معين، في درجة حرارة معينة، سرعة وسطية، وبالتالي طاقة حركية وسطية تميز هذه المنظومة؛ في الواقع، إن درجة الحرارة هي قياس لهذه الطاقة الحركية الوسطية. غير أن الجزيئات المفردة لا تتحرك جميعها بذات السرعة، بل بعضها يتحرك بسرعة أكبر من السرعة الوسطية وبعضها بسرعة أقل. يوضح توزع الطاقة الحركية في الشكل (6.2) بمنحن على شكل جرس يصف التوزع الكائن بين أفراد لها صفات مختلفة مثل الطول والذكاء والدخل وحتى العمر المتوقع.

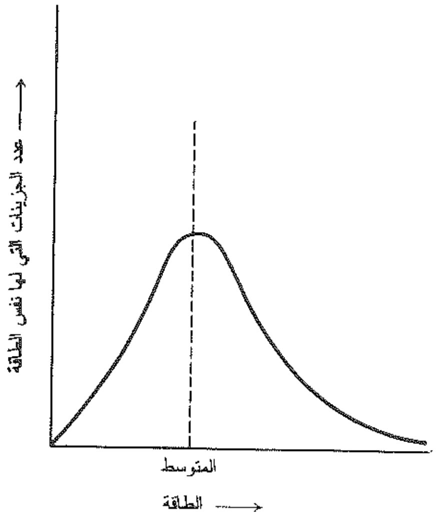
يكون عدد الجزيئات، ذات الطاقة الحركية القريبة من القيمة الوسطية أعظم ما يمكن، ويتناقص هذا العدد عندما تصبح الطاقة أكبر أو أصغر من هذه القيمة الوسطية.

يعطى توزع طاقات التصادم، كما هو متوقع باستخدام منحني مشابه (7.2). ولنشير إلى التصادمات ذات الطاقة المعنية (E_{act}) بخط عمودي. يشار إلى عدد التصادمات ذات الطاقة المساوية (E_{act}) أو الأكبر منها بالمنطقة المظللة

تحت المنحني وإلى يمين الخط العمودي. وبالتالي يكون الكسر من عدد التصادمات الكلي، الذي يملك هذه الطاقة الدنيا، (E_{act}) هو كامل الجزء المظلل من المنطقة المبينة على المخطط.



الشكل 7.2 : توزع الطاقة الحركية بين التصادمات



الشكل 6.2 : توزع الطاقة الحركية بين الجزيئات

من الواضح أنه كلما كانت طاقة التنشيط كبيرة كانت نسبة عدد التصادمات التي تملك هذه الطاقة أقل. وتكون العلاقة الفعلية بين طاقة التنشيط وجزء التصادمات الذي يملك تلك الطاقة، هي:

$e^{-E_{act}/RT}$ = جزء التصادمات ذات الطاقة الأكبر من (E_{act})

حيث:

E_{act} = طاقة التنشيط بالحريرة (وليس بالكيلو حريرة)

e = 2.718 (أساس اللوغاريتم الطبيعي)

R = 1.986 (ثابت الغازات العام)

T = درجة الحرارة المطلقة

وبالرمز بـ (P) لعامل الاحتمال، و (Z) لتواتر التصادم، نصل إلى علاقة السرعة التالية:

السرعة = $PZe^{-E_{act}/RT}$

تبقى هذه العلاقة الأسية مهمة بالنسبة لنا، إذ أنها تشير إلى أن فرقاً صغيراً في (E_{act}) يكون ذا أثر كبير على جزء التصادم ذي الطاقة الكافية، وبالتالي على سرعة التفاعل.

فعلى سبيل المثال، نجد أنه، من بين مليون من التصادمات في درجة الحرارة (275°س)، يوجد (10000) تصادم فقط يملك ما يكفي من الطاقة إذا كانت E_{act} = 5 كيلو حريرة و(100) تصادم يملك ما يكفي من الطاقة إذا كانت E_{act} = 10 كيلو حريرة وتصادم واحد، فقط، يملك ما يكفي من الطاقة إذا كانت E_{act} = 15 كيلو حريرة.

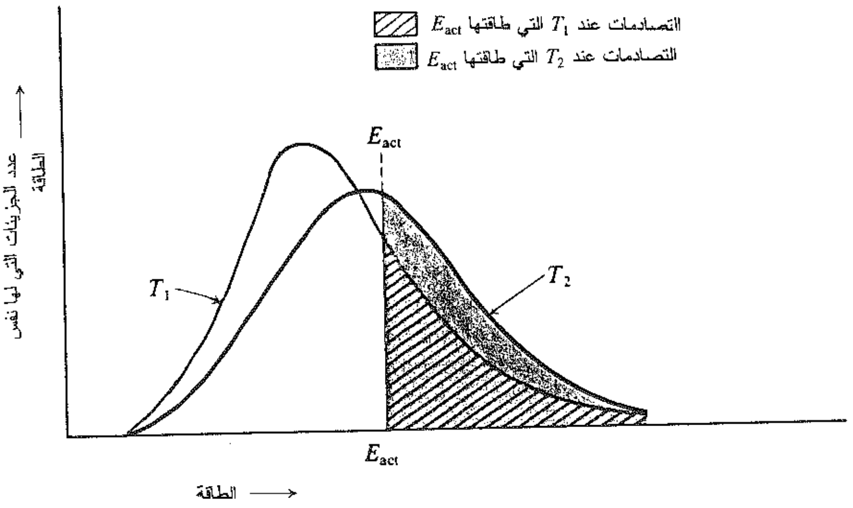
ويعني هذا أنَّ (إذا بقية الشروط الأخرى ثابتة) تفاعلاً له E_{act} = 5 كيلو حريرة يجري بسرعة أكبر بـ (100) مرة من آخر له E_{act} = 15 كيلو حريرة.

لقد عالجنا حتى الآن منظومة في درجة حرارة معينة. تؤدي الزيادة في درجة الحرارة، طبعاً، إلى زيادة معدل الطاقة الحركية ومعدل السرع، وعليه فإنها تزيح كامل المنحني إلى اليمين، كما هو مبين في الشكل (8.2). عندئذٍ، من أجل طاقة تنشيط معينة فإن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة جزء التصادمات ذات الطاقة الكافية، ومن ثم تزيد السرعة، كما نعلم.

تؤدي هذه العلاقة الأسية ثانية إلى تغير كبير في السرعة، هذه المرة، من أجل تغير صغير في درجة الحرارة. فعلى سبيل المثال، تؤدي زيادة درجة الحرارة من (250°س) إلى (300°س) والتي تمثل زيادة قدرها (10%) فقط في درجة الحرارة، إلى زيادة في السرعة تعادل نحو 50%، إذا كانت E_{act} = 5 كيلو حريرة، وإلى مضاعفة السرعة إذا كانت E_{act} = 10 كيلو حريرة. وكما يظهر هذا المثال، كلما ازدادت طاقة التنشيط كان تأثير درجة الحرارة أكبر حيث تقاس السرعة في درجات حرارة مختلفة، ومن النتائج تحسب (E_{act}).

لقد تفحصنا العوامل التي تحدد سرعة التفاعل. وما تعلمناه قد يستخدم بعدة طرق على سبيل المثال لتسريع تفاعل معين، يجب رفع درجة الحرارة أو زيادة تركيز المتفاعلات، أو حتى (بأساليب نعتمدها لاحقاً) بتصغير قيمة طاقة التنشيط (E_{act}).

على كل حال، تبقى التفاعليات النسبية هي الاهتمام الحالي. ولهذا دعونا نرى كيف تستطيع معلوماتنا عن سرعة التفاعل، مساعدتنا في تفسير السبب الذي يجعل تفاعلاً يجري أسرع من الآخر علماً أن التفاعلين يخضعان إلى نفس الشروط.



الشكل 8.2 : تغير طاقة التصادم بتغير درجة الحرارة

19.2 السرع النسبية للتفاعلات Relative rates of reactions

لقد رأينا أنه يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بجداء ثلاثة عوامل:

السرعة = تواتر التصادم × عامل الطاقة × عامل الاحتمال

يمكن أن يجري تفاعلان بسرعتين مختلفتين بسبب الاختلاف في أي من العوامل الثلاثة أو في جميعها. وللأخذ بالحسبان الاختلاف في السرعة، فإنه علينا، أولاً، أن نرى على أي من هذه العوامل يقع الاختلاف.

وكمثال، لنقارن تفاعلية ذرتي الكلور والبروم تجاه الميتان؛ أي لنقارن سرعتي التفاعلين في نفس الشروط:

$$Cl\cdot + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}Cl + CH_3\cdot \qquad \Delta H = +1 \quad E_{act} = 4$$
$$Br\cdot + CH_3{-}H \longrightarrow H{-}Br + CH_3\cdot \qquad \Delta H = +16 \quad E_{act} = 18$$

وطالما أن درجة الحرارة والتركيز، هما ذاتهما في التفاعلين، إذا كنا نقارنهما فـي نفـس تـأثيرات هـاتين الخـاصتين تميل إلى إفناء بعضها وفي الواقع تختلف تواترات التصادم ببضع نسب مئوية فقط وكذلك نجد بصورة عامة أن تفاعلين متقاربين بصورة وثيقة ويحدثان في نفس درجة الحرارة ونفس التركيز، لا يختلفان إلا قليلاً في تواتر التصـادم. ولذلـك فإن الاختلاف في تواتر التصادم، لا يمكن أن يكون السبب في الاختلاف الكبير في التفاعلية.

فهمت طبيعة عامل الاحتمال بصورة سيئة. فطالما أن تفاعلينا متشابهان جداً لذلك يجـب أن نتوقـع عـاملا احتمـال متشابهان. لقد أظهرت التجارب أن هذا الأمر حقيقي: ففي كلا ذرتي، كلور أو بروم، هنالك تصـادم واحـد مـن أصـل كل من ثمانية تصادمات مع الميتان، يكون موجهاً بشكل مناسب لحدوث التفاعل.

وبصورة عامة، عند دراسة تفاعلات وثيقة الصلة يمكن أن نفترض أن اختلاف عامل الاحتمال، ليس هو السبب فـي الاختلاف الكبير في التفاعلية.

بقي علينا دراسة عامل الطاقة. ففي درجة حرارة معطاة، فإن التصادمات التي تملك كميـة الطاقة اللازمـة لحـدوث التفاعل، تتعلق بمقدار ضخامة تلك الكمية، أي تتعلق بطاقة التنشـيط (E_{act}). ففـي مثالنـا، تبلـغ طاقـة التنشـيط لتفـاعل الكلور E_{act} = 4 كيلو حريرة، ولتفاعل البروم E_{act} = 18 كيلو حريرة. وكما رأينا، فإن اختلافاً بهذا المقدار فـي طاقـة التنشيط (E_{act})، يسبب اختلافاً هائلاً في عامل الطاقة، وبالتالي في السرعة ففي الدرجة (275°س)، من أصـل 15 مليـون تصادم هنالك (375000) تصادم يملك طاقة كافية عندما يعني الأمر ذرات الكلور، وهنالك تصـادم واحـد فقـط يملـك طاقة كافية عندما يعني الأمر ذرات البروم. فبسبب الفرق في طاقة التنشيط، وحدها تكون ذرات الكلور أكثر تفاعلية بـ 375000 من ذرات البروم مع الميتان.

وكما شددنا، مراراً وتكراراً، فإن الفروقات في التفاعلية، يجب أن تعزى، فـي الحقيقـة، إلـى الفروقـات فـي (E_{act}) على أساس الاختلاف في البنية الجزيئية، ويجب أن يكون مفهوماً أن تبريرنـا لفعـل ذلـك هـو أن التفـاعلات المقارنـة، وثيقة الصلة بحيث تكون الفروقات في تواتر التصادمات وفي عامل الاحتمال، غير ذات معنى.

20.2 التفاعليات النسبية للهالوجينات مع الميتان

Relative reactivities of halogens toward methane

لنعد بهذه الخلفية إلى تفاعل الميتان مع مختلف الهالوجينات، علّنا نستطيع اعتماد ترتيـب التفاعليـة المعطـى سـابقاً والذي هو، $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$، وبشكل خاص حقيقة أن اليود لا يتفاعل البتة.

نستطيع من جدول طاقات تفارق الروابط (الجدول 2.1) حساب ΔH لكل من الهالوجينات الأربعة، لكل خطوة من خطوات الهلجنة الثلاث. لما كانت (E_{act}) قد قيست، لبعض هذه التفاعلات فقط، دعونا نرى النتائج الممكنـة التحقـق باعتمادنا (ΔH) فقط.

	X =	F	Cl	Br	I
(1) $X_2 \longrightarrow 2X\cdot$	$\Delta H =$	+38	+58	+46	+36
(2) $X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + CH_3\cdot$		−32	+1	+16	+33
(3) $CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$		−70	−26	−24	−20

ولما كانت الخطوة (1) لا تشمل، ببساطة إلا تفارق الجزيئات إلى ذرات، فإنه يمكننا أن نفترض بثقة (الفقرة 17.2 والشكل 5.2) أن (ΔH) تساوي، في هذه الحالة (E_{act}).

يملك الكلور أكبر طاقة تنشيط (E_{act})، ولذلك يجب أن يتفارق ببطء أكبر؛ ويملك اليود أصغر طاقة تنشيط (E_{act})، وعليه أن يتفارق بالسرعة الأكبر. ولكن ذلك لا يتوافق مع ترتيب التفاعلية الملحوظ. وهكذا، ما عدا ربما بالنسبة للفلور، لا يمكن لتفارق الهالوجين إلى ذرات أن تكون الخطوة التي تعين التفاعلية.

إن الخطوة (3) هجوم جذور المتيل على الهالوجين، وهي ناشرة للحرارة لكل الهالوجينات الأربعة، لها نفس القيمة تقريباً في الكلور، والبروم، واليود.

يمكن أن تكون (E_{act}) لهذه التفاعلات صغيرة جداً، هي فعلياً تبدو هكذا؛ إذ من المحتمل أن لا تزيد عن جزء من الكيلو حريرة. حتى اليود، فقد وجد أنه يتفاعل بسهولة مع جذور الألكيل المولّدة بطريقة أخرى، مثلاً، بوساطة تسخين رباعي متيل الرصاص. في الواقع، يستخدم، أحياناً، اليود كمصيدة للجذور الحرة أو قانص لها في دراسة آليات التفاعل.

ولذلك فإن الخطوة الثالثة لا يمكن أن تسبب اختلافاً في التفاعلية النسبية المقيسة تجريبياً.

إن الخطوة الثانية (2) هي خطوة تجريد ذرة هيدروجين من الميتان بوساطة ذرة هالوجين. نصادف هنا قيم (ΔH) شديدة الاختلاف تتراوح بين تفاعل الفلور الشديد النشر للحرارة إلى تفاعل ذرة اليود الشديد الامتصاص للحرارة.

يجب أن يكون لتفاعل ذرة البروم الماص للحرارة طاقة تنشيط تساوي $E_{act} = 16$ كيلو حريرة على الأقل؛ وكما رأينا، فإنها تساوي بالفعل 18 كيلو حريرة. يمكن لتفاعل ذرة الكلور الماص قليلاً للحرارة، أن يملك طاقة تنشيط (E_{act}) صغيرة جداً؛ إنها في الواقع 4 كيلو حريرة. فمن أجل درجة حرارة معطاة، إذن، تكون نسبة التصادمات ذات الطاقة الكامنة على الميتان مع الكلور، أكبر بكثير مما هي في تفاعل الميتان مع البروم. وبالتحديد، ففي درجة الحرارة (275°س) يكون جزء التصادمات مساوياً نحو (1/40) في الكلور، في حين يكون مساوياً $\frac{1}{15000000}$ في البروم.

تتصادم ذرة البروم، بالمتوسط، مع العديد من جزيئات الميتان قبل أن تنجح في الاستيلاء على ذرة هيدروجين؛ بينما تتصادم ذرة الكلور مع عدد أقل بكثير نسبياً وخلال بحثها الأطول عن جزيء ميتان مناسب، تبدو ذرة البروم أكثر احتمالاً بأن تواجه جسيماً نادراً آخر ـ ذرة بروم أخرى أو جذر متيل ـ أو أن تقضي عليها جدران الوعاء. ولذلك تكون السلاسل أقصر مما هي في حالة الكلورة. وقد أظهرت التجارب أن الأمر كذلك: حيث يكون الطول الوسطي لسلسلة الكلورة مساوياً عدة آلاف؛ في حين هو أقل (100) مرة في البرومة. ورغم أن ذرات البروم تتولد بشكل أسرع من ذرات الكلور في درجة حرارة معينة بسبب القيمة الأقل لطاقة تنشيط الخطوة (1) فإن البرومة الإجمالية تكون أبطأ من الكلورة بسبب قصر طول السلسلة.

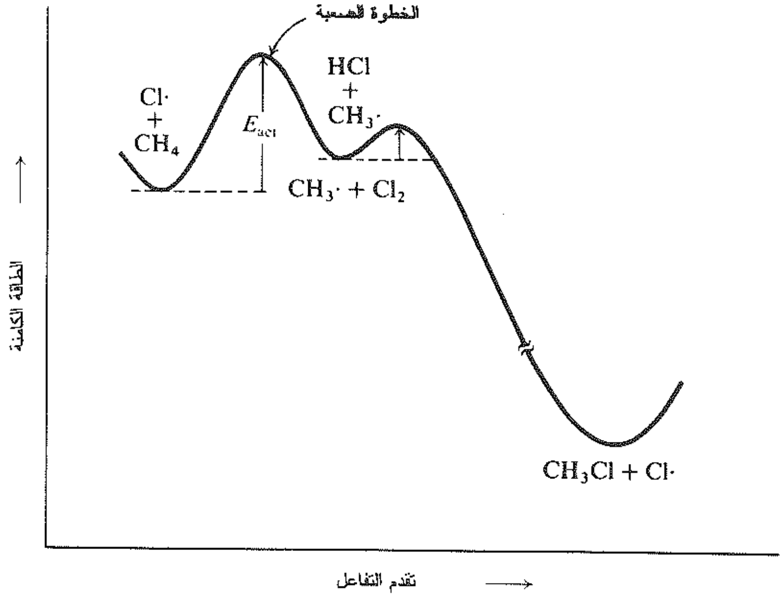
وفي حالة تفاعل ذرة اليود الماص للحرارة، مع الميتان لا تنقص قيمة E_{act} عن 33 كيلو حريرة، ومن المحتمل أن تكون أكبر بقليل؛ وحتى من أجل هذه القيمة الصغرى 33 كيلو حريرة، يجب على ذرة اليود أن تتصادم مع عدد هائل

من جزيئات الميتان (10^{13} أو عشرة مليون مليون في درجة الحرارة 275°س) حتى يحدث التفاعل.

وفي النهاية، لا توجد ذرات يود قادرة على الاستمرار أكثر، بل تعود وتترابط مع بعضهما البعض مشكلة جزيئات يود؛ وهكذا يحدث التفاعل بسرعة مهملة. تتولد ذرات اليود بسهولة، إلا أن عدم مقدرتها على الاستيلاء على هيدروجين من الميتان، هي التي تمنع حدوث اليوددة.

لا نستطيع التنبؤ بطاقة التنشيط (E_{act}) للهجوم الشديد النشر للحرارة الذي تقوم به ذرات الفلور على الميتان، لكن يجب، بالتأكيد، ألا نتوقعها أن تكون أكبر من تلك الموافقة لهجوم ذرات الكلور على الميتان. في الواقع فإنها تبدو أصغر (نحو 1 كيلو حريرة)، وهذا الأمر الذي يسمح بالحصول على سلاسل أطول. وبسبب ضعف الرابطة فلور ـ فلور المدهش، فإن ذرات الفلور يجب أن تتشكل أسرع من ذرات الكلور؛ بل وعدد أكبر من السلاسل أيضاً. إن التفاعل الاجمالي ناشر للحرارة بشدة له ΔH مساوية -102 كيلو حريرة. وتكون صعوبة تصريف هذه الحرارة أحد أسباب عدم إمكان التحكم بالفلورة.

وهكذا تكون، من بين خطوتي الانتشار، الخطوة (2) أكثر صعوبة من الخطوة (3) (انظر الشكل 9.2). تتفاعل جذور المتيل حال تشكلها بسهولة مع أي من الهالوجينات وتكون سرعة تشكل جذور المتيل هي المحددة للسرعة الكلية للتفاعل. وتكون الفلورة سريعة لأن ذرات الفلور تستطيع الاستيلاء على ذرات الهيدروجين، بسرعة من الميتان؛ $E_{act} = 1$ كيلو حريرة فقط. ولا تحدث اليوددة لأن ذرات اليود غير قادرة، بالفعل على الاستيلاء على هيدروجين من الميتان حيث أن (E_{act}) أكبر من 33 كيلو حريرة.



الشكل 9.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: كلورة الميتان. تشكل الجذر هي الخطوة الصعبة

نلاحظ أن قيم (E_{act})، للخطوة (2)، توازي قيم (ΔH). ولما كانت نفس الرابطة، CH_3–H، هي التي تتحطم في كل حالة، فإن الفروق في (ΔH) تعكس الفروق في طاقة تفارق مختلف الروابط هيدورجين ـ هالوجين.

وأخيراً، يبدو أن تفاعلية الهالوجين تجاه الميتان، تتعلق بقوة الرابطة التي يشكلها الهالوجين مع الهيدروجين.

وهناك قضية أخرى تحتاج إلى التوضيح، فلقد قلنا أن (E_{act}) من رتبة (33 كيلو حريرة) كبيرة جداً ليحدث تفاعل

ذرات اليود مع الميتان، بسرعة ملموسة، ومع ذلك تحتاج الخطوة الأولية في كل تفاعل من تفاعلات الهلجنة هذه، مقداراً من E_{act} أكبر.

والاختلاف نظراً لأن الهلجنة تفاعل متسلسل، فإن تفارق كل جزيء هالوجين يؤدي، أخيراً، إلى العديد من جزيئات هالوجين المتيل؛ وهكذا، فعلى الرغم من أن التفارق بطيء جداً، فإن التفاعل الإجمالي يكون سريعاً.

إن هجوم ذرات اليود على الميتان، مع ذلك، هو انتشار السلسلة، فإذا كانت هذه الخطوة بطيئة كان التفاعل الإجمالي بطيئاً، وتحت تأثير هذه الظروف فإن خطوات إنتهاء السلسلة (أي اتحاد ذرتي يود) تصبح مهمة جداً بحيث لا يكون هنالك، عملياً سلسلة على الإطلاق.

21.2 آلية بديلة للهلجنة An alternative mechanism for halogenation

لقد انصب اهتمامنا في الفقرة السابقة، على التفاعليات النسبية لمختلف الهالوجينات تجاه الميتان. وسوف تغير وجهة نظرنا، في الفصل التالي، حيث نعني بالتفاعليات النسبية لمختلف الألكانات - أو مختلف المواقع في ألكان ما - تجاه هالوجين محدد. ستؤلف كل هذه المساعدات، جزءاً مهماً من دراستنا للكيمياء العضوية، وكيف ستقود الاختلافات في البنية إلى اختلافات في التفاعلية. غير أن هنالك نقطة أكثر أساسية يجب الاهتمام بها هي:

كيف يمكن لنوع معين من البنية أن يؤدي إلى نوع معين من التفاعلات، في المقام الأول؟ لماذا هذا الهالوجين بالذات أو هذا الألكان بالذات يتفاعل أسرع أو أبطأ من الآخر، بل ولماذا أي هالوجين وأي ألكان يتفاعلان مع بعضهما، وفق الطريقة التي نشاهدها.

وللإجابة على هذا السؤال دعونا نأخذ مثالاً كلورة الميتان، ونتفحصها عن كثب. إن خطوتي سلسلة الانتشار في آليتنا هما (2 أ) و (3 أ).

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot \qquad (2أ)$$

$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \qquad (3أ)$$

تعتبر بدلاً عن ذلك التتابع (2 ب) و (3 ب) الذي يمثل آلية بديلة:

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3Cl + H\cdot \qquad (2ب)$$

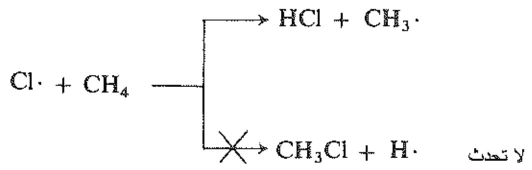
$$H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot \qquad (3ب)$$

يبدو من النظرة الأولى إلى هذه الآلية أنها اختيار يستحق الاهتمام ولقد كانت، بالفعل، وحتى (1940) تعد متوافقة مع الحقائق التجريبية بمقدار توافق الآلية المقبولة الآن.

ولكن هذه الآلية البديلة ليست هي التي تحدث وفقها الكلورة، وفي الفقرة 28.4 سنرى دليلاً مباشراً ضدها.

يغدو سؤالنا، إذن، كما يلي: كيف تحدث الكلورة وفق (2 أ) و (3 أ) وليس وفق (2 ب) و (3 ب)؟ يقع لب الموضوع في الخطوة (2) حيث يفترق، هنا مسارا التفاعل؛ فما يحدث في (2) يحدد مجمل مسار التفاعل. وإذا كان على الخطوة (2 ب) أن تحدث فإن (3 ب) يجب حتماً أن تتبع؛ و(3 ب) هو تفاعل معروف يحدث بسهولة في منظومة مختلفة. ولكن (2 ب) لا يمكن أن تحدث.

وهكذا، فقط ضيقنا مجال استعلامنا فنحن نسأل الآن: لماذا يحدث (2 أ) وليس (2 ب)؟



تهاجم ذرة كلور، في كلا التفاعلين، جزيء الميتان. فإما أن تربط نفسها إلى هيدروجين وعندها تطلق جذر ميتل أو تربط نفسها إلى كربون وعندها تطلق ذرة هيدروجين. وهكذا يوجد تنافس بين التفاعلين، والرابح هو التفاعل الأسرع. فإذا سيطر التفاعل (2 أ) يعني، ذلك أن (2 أ) يجري أسرع من (2 ب).

كيف يمكن أن نفسر ذلك؟ نرغب مثالياً في معرفة قيم (E_{act}) للتفاعلين المتنافسين. إلا أن (E_{act}) التفاعل (2 ب) لا يمكن قياسه طبعاً، لأن هذا التفاعل لا يحدث. وهكذا، كما فعلنا في الفقرة (20.2) دعونا نرى ما يمكن فعله باستخدام قيم (ΔH)؛ التي يمكننا حسابها ـ من أجل تفاعلات حقيقية أو وهمية ـ من معطيات الجدول (2.1) الذي يحوي طاقات التفارق المتجانس للروابط.

فمن أجل (2 أ) تكون (ΔH) مساوية +1 كيلو حريرة؛ ويمكن أن تكون (E_{act}) أقل من 1 كيلو حريرة، وكما رأينا فإنها في الواقع تساوي 4 كيلو حريرة.

$$\text{(2أ)}\quad \underset{(104)}{Cl\cdot + CH_3{-}H} \longrightarrow \underset{(103)}{H{-}Cl} + CH_3\cdot \quad \Delta H = +1\ \text{كيلوحريرة}\quad E_{act} = 4\ \text{كيلوحريرة}$$

ومن أجل (2 ب) تكون (ΔH) مساوية +20 كيلو حريرة ولذلك فإن (E_{act}) يجب أن تكون على الأقل 20 كيلو حريرة ويحتمل أن تكون أكبر بشكل ملموس.

$$\text{(2ب)}\quad \underset{(104)}{Cl\cdot + CH_3{-}H} \longrightarrow \underset{(84)}{CH_3{-}Cl} + H\cdot \quad \Delta H = +20\ \text{كيلوحريرة}\quad E_{act} = \text{على الأقل 20 كيلوحريرة}$$

تكون نسبة التصادمات التي تولد 4 كيلو حريرة أو أكثر هي أكبر بشكل هائل من تلك التي تولد (20 كيلو حريرة): ففي الدرجة (275°س)، على سبيل المثال، تكون أكبر بـ (2.5) مليون مرة! واعتماداً على هذا التقرير الأصغري للفرق في قيمة (Eact)، فإننا نرى أنّ على (2 أ) أن يحدث أسرع بكثير من(2 ب)، إن (2 أ)، في الحقيقة، هو التفاعل الذي يحدث، فقط.

والمسألة هي أن 20 كيلو حريرة هو بحد ذاته عالٍ جداً يمنع حدوث التفاعل، وبعد كل هذا فإن هجوم ·Br على الميتان يملك (E_{act}) من مرتبة 18 كيلو حريرة، ومع ذلك فهو يحدث. المسألة هنا هي أن تفاعلاً ذا (E_{act}) من مرتبة 20 كيلو حريرة لا يمكن أن يتنافس بنجاح مع تفاعل ذي (E_{act}) من مرتبة 4 كيلو حريرة فقط.

عندما تصدم ذرة كلور جزيء الميتان، فإن التصادم يحتمل بشكل كبير أن يولد طاقة كافية لـِ (2 أ) وليس لـ (2 ب). وهكذا فإن (2 أ) هو الذي يحدث.

وأخيراً، لنرى ما هي السمات البنيوية التي تجعل التفاعل (2 أ) أسهل من الآخر. تتضمن التفاعلات كسر رابطة كربون ـ هيدروجين، والاختلاف هو في الرابطة التي تتشكل، هيدروجين ـ كلور، أم كربون ـ كلور.

يتطلب كسر الرابطة كربون ـ هيدروجين 104 كيلو حريرة ـ كمية كبيرة من الطاقة. يوفر التصادم جزءاً صغيراً منها

في حين يتوافر القسم الأعظم منها من تشكل الرابطة الأخرى الموافقة: هيدروجين ـ كلور في الحالة (2 أ)، أو كربون ـ كلور في الحالة (2 ب).

إن الرابطة هيدروجين ـ كلور هي الأقوى (103 كيلو حريرة) وإن تشكلها يقدم، تقريباً، كامل الطاقة اللازمة. أما الرابطة كربون ـ كلور، الأضعف (84 كيلو حريرة فقط) حتى لو كان كل هذا المقدار متوافراً من كسر الرابطة كربون ـ هيدروجين، فإنه على التصادمات أن تقدم (20 كيلو حريرة) أخرى زيادة على ذلك. إذن، يتعين، أخيراً، مسار هذا التفاعل بحقيقة أن الرابطة هيدروجين ـ كلور هي أقوى من الرابطة كربون ـ كلور.

يبين تفحص طاقات التفارق في الجدول (2.1) أن الذي وصفناه الآن هو جزء من نمط عام: يشكل أي هالوجين رابطة أقوى مع الهيدروجين من تلك التي يشكلها مع الكربون ـ ليس كربون الميتان فقط، بل كربون أي ألكان آخر. والنتيجة هي أنه، مهما يكن نوع الهالوجين ومهما يكن نوع الألكان، فإن عملية الهلجنة تتبع الآلية الموافقة (2 أ) و (3 أ) وليس تلك الموافقة لـ (2 ب) و (3 ب).

ومن جديد، نواجه السرع النسبية لتفاعل ما، هذه المرة محددين المفهوم الأكثر جوهرية في السلوك الكيميائي: ما نوع التفاعل الذي يحدث. فكلما مزجت أنواع مختلفة من الجزيئات نجد من حيث المبدأ، أكثر من طريق يمكن أن تتفاعل وفقه. وسيحدث تنافس بين مختلف مسارات التفاعل وغالباً، كما سنجد، تنافس أقرب من ذلك الذي استخدمناه في مثالنا.

وأخيراً فإن ما تقوم به الجزيئات بالفعل هو الأمر الأسهل لها. وعندما تواجه مثل هذه الحالات من التنافس، يجب أن نحاول معرفة العوامل التي تفضل مساراً عن آخر؛ حتى أننا سنحاول، رؤية ما يمكننا فعله لجعل المسار الذي نرغبه هو الأكثر سهولة للتفاعل.

مسألة 3.2 احسب بشكل كمي لماذا تكون الخطوة الأولى في تفاعل كلورة الميتان حرارياً هي:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} 2Cl\cdot \quad \text{وليس هي} \quad CH_4 \xrightarrow{\text{حرارة}} CH_3\cdot + H\cdot$$

وما السمة البنيوية التي تحدد طبيعة خطوة المبادرة السلسلية.

مسألة 4.2 احسب بشكل كمي لماذا تتبع برومة الميتان الآلية المماثلة لـ (2 أ) و (3 أ) وليس تلك المماثلة لـ (2 ب) و (3 ب).

22.2 بنية جذر المتيل. التهجين sp^2

Structure of the methyl radical. sp^2 Hybridization

صرفنا قسطاً جيداً من هذا الفصل في مناقشة تشكل وتفاعلات جذر المتيل الحر ($CH_3\cdot$).

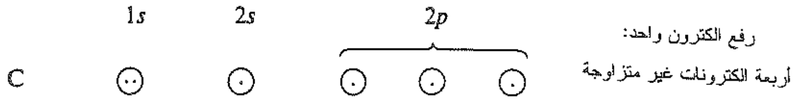
فكيف يبدو هذا الجزيء؟ ما هو شكله؟ كيف تتوزع الالكترونات، وبشكل خاص أين يوجد، الالكترون المفرد؟

إنها مسألة مهمة. وإن أجوبتها لا تطبق، فقط، على حالة هذا الجذر البسيط، بل وعلى أي جذر حر، نواجهه في المستقبل مهما كان معقداً، ينضوي الشكل طبيعياً تحت لواء الكيمياء ثلاثية الأبعاد ـ الكيمياء الفراغية ـ للجذور الحرة.

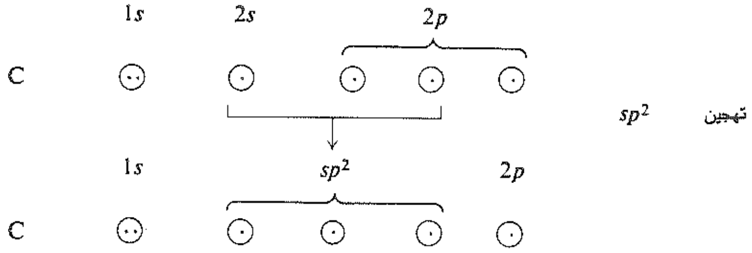
يتعلق موقع الالكترون المفرد، بشكل وثيق، باستقرار الجذور الحرة بوساطة الزمر المتبادلة.

وكما فعلنا، عندما أنشأنا الميتان (الفقرة 11.1) ولكي نوفر الكترونين غير مقترنين للربط نرفع الكترون 2_s إلى

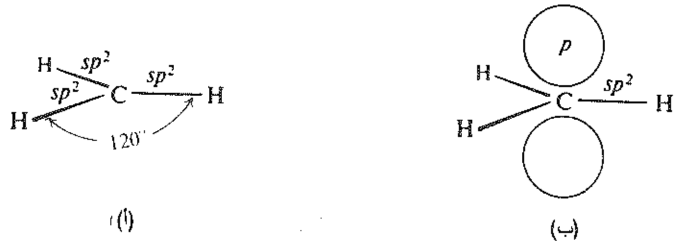
المدار 2_p الفارغ.



ويكون الكربون هنا مرتبطاً مع ثلاث ذرات أخرى كما هو البور في ثلاثي فلوريد البور (الفقرة 10.1). يوفر تهجين المدار (2_s) مع مدارين من المدارات (p) المدارات الضرورية: ثلاثة مدارات (sp^2) التي رأيناها سابقاً.



بحيث يتحقق تراكب أعظمي للمدارات، نحصل على البنية الموضحة في الشكل (10.2أ). إنهـا منبسـطة وتقـع ذرة الكربون في مركز المثلث وتقع ذرات الهيدروجين على رؤوسه. وتكون زاوية كل رابطة مساوية (120°).



الشكل 10.2 : جذر المتيل (أ) تبدو الروابط σ فقط (ب) الالكترون المفرد على مدار p فوق وتحت مستوي الروابط σ.

الآن، أين يوجد الالكترون المفرد؟ ففي تشكيل المدارات (sp^2) استخدمت ذرة الكربون مدارين فقط من المدارات (p) الثلاث. يتألف المدار p المتبقي من انتفاخين متساويين، أحدهمـا يتوضـع فـوق مسـتوي المـدارات (sp^2)؛ الشـكل 10.2 ب؛ ويشغل هذا المدار الالكترون المفرد.

لا يعد ذلك هو التشكيل الالكتروني المتحول، لجذر المتيل: تؤدي معالجة بديلة إلـى جـزيء هرمـي يشـبه جـزيء الأمونيا، ما عدا أن المدار الرابع (sp^3) يحتوي على الالكترون المفرد، بدلاً من شفع مـن الالكترونـات (الفقـرة 12.1). ولا تعطى الحسابات القائمة على أساس ميكانيك الكم، رأياً قاطعاً شأن أحد التشـكيلين. وتشـير الدراسـات الطيفيـة أن جذر المتيل هو منبسط بالفعل، أو يكاد يكون كذلك أي أن الكربـون ثلاثـي الروابـط، أو ليـس ببعيـد عـن ذلـك؛ وأن

الالكترون المفرد يشغل مداراً من نوع (p)، أو على الأقل، مداراً ذا سمة (p).

«قارن أشكال ثلاث جزيئات تكون ذرة الكربون فيها مرتبطة بثلاث ذرات أخرى:

(أ) ثلاثي فلوريد البور، ثلاثي الوجوه، مع عدم وجود الكترونات غير مشترك بها. (ب) الأمونيا، رباعي الوجوه، مع شفع من الالكترونات غير مشترك بهما. (جـ) جذر المتيل، مع وجود إلكترون واحد مفرد بنية ثلاثية أو وسطاً بين ثلاثية ورباعية الوجوه».

هناك دليل كيميائي فراغي (مثلاً الفقرة 28.4) هو أن أغلب الجذور الحرة الأخرى، إما مستوية أو إذا كانت هرمية فإنها تخضع إلى انقلاب سريع كالذي يحدث لجزيء الأمونيا (الفقرة 12.1).

مسألة 5.2 إلى جانب الجذور الحرة، سنواجه نوعين آخرين من الجسيمات الفعالة، الكربوكاتيونات (شحنة موجبة على الكربون) والكربوأنيونات (شحنة سالبة على الكربون).

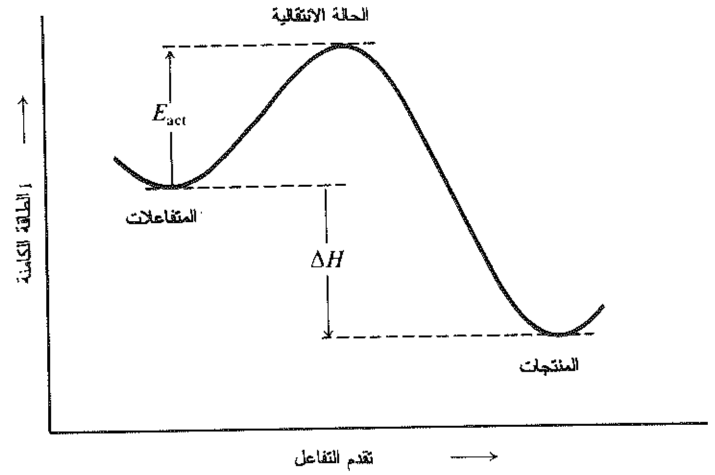
اقترح التشكيل الالكتروني وتنبأ استناداً إليهما شكل:

(أ) كاتيون المتيل (CH_3^+) (ب) آنيون المتيل (CH_3^-).

23.2 الحالة الانتقالية Transition state

من الواضح أن مفهوم طاقة التنشيط (E_{act}) هو المفتاح لفهم التفاعلية الكيميائية. ولجعله ذا فائدة، نحتاج إلى مفهوم آخر هو: الحالة الانتقالية.

يعد التفاعل الكيميائي، افتراضياً، عملية مستمرة تشمل انتقالاً تدريجياً من المتفاعلات إلى المنتجات. وجد أنه من المفيد جداً، اعتبار ترتيب للذرات عند مرحلة متوسطة للتفاعل، كما لو كان هناك جزيء فعلي. تدعى هذه البنية المتوسطة «الحالة الانتقالية» ويوافق محتواها من الطاقة قمة هضبة الطاقة (الشكل 11.2).



الشكل 11.2 : تغيرات الطاقة الكامنة مع تقدم التفاعل: حالة انتقالية على قمة هضبة الطاقة

ويكون تتابع التفاعل كما يلي:

متفاعلات ← حالة انتقالية ← منتجات

وكما أن (ΔH) هي الفرق في الطاقة بين المتفاعلات والمنتجات فإن (E_{act}) هي الفروق في الطاقة بين المتفاعلات والحالة الانتقالية.

إن مفهوم الحالة الانتقالية مفيد للسبب التالي:

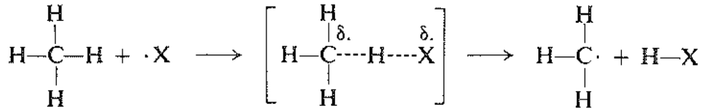
إننا نستطيع تحليل بنية الحالة الانتقالية كما لو كانت جزيئاً، كما يمكن أن نقدر استقرارها. وإن أي عامل يؤدي إلى استقرار الحالة الانتقالية، بالنسبة إلى المتفاعلات يميل إلى تخفيض طاقة التنشيط، وهذا يعني أن أي عامل يخفض قمة هضبة الطاقة أكثر مما يخفض وادي المتفاعلات، يقلل الارتفاع الصافي الذي علينا تسلقه خلال التفاعل.

إن استقرار الحالة الانتقالية هو تقريباً الأساس ـ سواء شئنا أم أبينا ـ لكل نقاش يدور حول التفاعلية في هذا الكتاب.

إلا أن الحالة الانتقالية ليست إلا ترتيباً عائماً للذرات التي بطبيعتها تقع على قمة هضبة الطاقة ولا يمكن عزلها أو تفحصها. كيف يتسنى لنا معرفة أي شيء عن بنيتها؟ حسناً لنأخذ، على سبيل المثال، الحالة الانتقالية لنزع هيدروجين من الميتان من قبل ذرة هالوجين، ولنرى إلى أين سيقودنا القليل من التفكير.

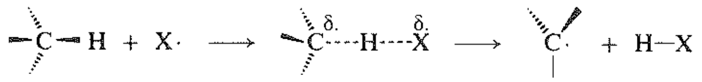
في البدء يمكن بالتأكيد، القول: إن الرابطة كربون ـ هيدروجين قد استطالت ولكنها لم تنقطع تماماً، وأن الرابطة هيدروجين ـ هالوجين قد بدأت بالتشكل إلا أنها لم تكتمل.

يمكن تمثيل هذا الشرط كما يلي:



حيث تمثل الخطوط المتقطعة الروابط المحطمة أو المتشكلة جزئياً.

ماذا يمكن الآن القول عن شكل زمرة المتيل في هذه الحالة الانتقالية؟ في المتفاعلات، حيث المتيل ممسكاً الهيدروجين يكون الكربون رباعي وجوه (تهجين sp^3)؛ وفي المنتجات، حيث يفقد المتيل الهيدروجين يكون الكربون ثلاثي الوجوه (تهجين sp^2). وفي الحالة الانتقالية، حيث الرابطة كربون ـ هيدروجين مكسورة جزئياً، يكون تهجين الكربون، ما بين (sp^3) و (sp^2). وتكون زمرة المتيل، منبسطة جزئياً وليس كلياً؛ والزوايا بين الروابط أكبر (109.5°) وأصغر من (120°).



أخيراً، أين هو مكان الالكترون المفرد؟ إنه على الكلور في المتفاعلات وعلى زمرة المتيل في المنتجات، وهو موزع بين الاثنين في الحالة الانتقالية. (مثلت حصة كل ذرة بالرمز δ). تحمل زمرة المتيل، جزئياً، الالكترون المفرد الذي سيكون لها في المنتجات، وهي في ذلك تكون قد اكتسبت بعض خصائص الجذر الحر الذي ستكونه.

وهكذا، بطريقة مباشرة، نكون قد رسمنا صورة للحالة الانتقالية التي تظهر عملية الرابطة وعملية تشكل الرابطة والترتيب الفراغي للذرات، وتوزع الالكترونات.

(إن هذه الحالة الانتقالية الخاصة هي حالة متوسطة بين المتفاعلات والمنتجات، ليس فقط بالنسبة لتتابع الزمن، بل وكذلك بالنسبة للبنية كما هو مبين في الفقرة 12.5، تكون المتفاعلات والمنتجات في تفاعل S_N2 رباعية الوجوه، في حين تحتوي الحالة الانتقالية على كربون خماسي التكافؤ.

لقد نظرنا في الفقرة (18.2) إلى موضوع سرعة التفاعل من وجهة نظر نظرية التصادم وهناك اتجاه بديل، أكثر فائدة عامةً، هو نظرية الحالة الانتقالية (أو الترموديناميك).

لقد افترض وجود توازن بين المتفاعلات والحالة الانتقالية، وعولج هذا التوازن بنفس الطريقة التي يعالج بها توازن التفاعلات العكوس (الفقرة 11.19). وضعنا مكان طاقة التنشيط (E_{act}) وعامل الاحتمال، بالترتيب، حرارة (انتالبية) التنشيط ($\Delta H^{\ddagger}$) وأنتروبية التنشيط ($\Delta S^{\ddagger}$)، اللتين تؤلفان، معاً، طاقة التنشيط الحرة ($\Delta G^{\ddagger}$).

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H - T\Delta S^{\ddagger}$$

فكلما كانت ($\Delta H^{\ddagger}$) أصغر (أقل إيجاباً) وكلما كانت ($\Delta S^{\ddagger}$) أكبر (أكثر إيجاباً)، تكون ($\Delta G^{\ddagger}$) أصغر، ويكون التفاعل أسرع.

توافق الأنتروبية، بشكل تقريبي عشوائية المنظومة ويميل التوازن إلى تفضيل الجانب الذي تكون فيه القيود على الذرات والجزيئات أقل وتكون أنتروبية التنشيط عندئذٍ، هي قياس العشوائية النسبية للمتفاعلات والحالة الانتقالية، فكلما كانت القيود الموضوعة على ترتيب الذرات في الحالة الانتقالية ـ نسبة للمتفاعلات ـ أقل جرى التفاعل بسرعة أكبر. ويمكن أن نرى، بطريقة عامة، كيف يقيس عامل الاحتمال وانتروبية التنشيط الشيء ذاته.

يدل عامل الاحتمال المنخفض على لزوم نوع من التوجه المناسب للذرات عند التصادم. وبتعبير آخر، تدل أنتروبية التنشيط المنخفضة غير المواتية أن هناك قيوداً صارمة قد وضعت على الذرات في الحالة الانتقالية.

24.2 التفاعلية وتطوير الحالة الانتقالية

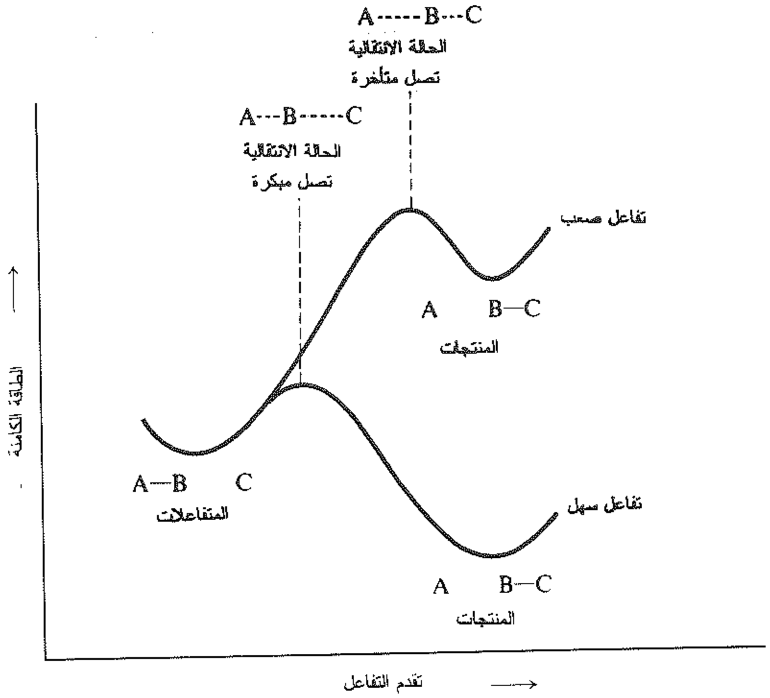
Reactivity and development of the transition state

لقد رأينا، لتجريد هيدروجين من الميتان من قبل ذرة هالوجين أن الحالة الانتقالية تختلف عن المتفاعلات ــ وهذا الاختلاف، طبعاً، هو ما نبحث عنه ـ بشكل رئيسي من حيث أنها نسبة المنتجات. يعد هذا الأمر، بشكل عام، صحيحاً في التفاعلات التي تتشكل فيها جذور حرة (أو بالنسبة لما نحن بصدده، الكربوكاتيونات أو الكربو أنيونات).

لكن إلى أي حد نسبة هذه الحالة الانتقالية الخاصة، في المنتجات؟ إلى أي مدى وصل، تحطيم وتشكيل الروابط؟ كم أصبحت زمرة المتيل منبسطة، وإلى أي مدى تحمل الالكترون المفرد؟

من المدهش أنه يمكننا الإجابة حتى على أسئلة كهذه، على الأقل بشكل نسبي. ففي مجموعة من التفاعلات المتشابهة، كلما كانت (E_{act}) أعلى، تأخر بلوغ الحالة الانتقالية أثناء تقدم عملية التفاعل وسوف نذكر من بين الأمور النظرية التي تبنى عليها هذه الفرضية، الأمر التالي فقط.

يوافق الاختلاف في التوزع الالكتروني، الذي نسميه اختلافاً في البنية اختلافاً في الطاقة؛ فكلما كان الاختلاف في البنية أكبر كان الاختلاف في الطاقة أكبر أيضاً فإذا كانت (E_{act}) كبيرة، تختلف الحالة الانتقالية في الطاقة كثيراً عن المتفاعلات وكذلك بشكل تقديري في البنية الالكترونية؛ وإذا كانت (E_{act}) منخفضة، تختلف الحالة الانتقالية في الطاقة، قليلاً، عن المتفاعلات، وكذلك بشكل تقديري أيضاً في البنية الالكترونية. (انظر الشكل 12.2).



الشكل 12.2 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء تقدم التفاعل: التفاعلية وتطور الحالة الانتقالية. تفاعل صعب: حالة انتقالية وصل إليها في وقت متأخر، منتجات متشابهة. تفاعل سهل: حالة انتقالية وصل إليها باكراً، متفاعلات متشابهة.

وقد وجد، عملياً، أن هذه الفرضية مفيدة جداً في تفسير النتائج التجريبية وأمور أخرى، كما سنرى، إنها تمكننا من تفسير العلاقة بين التفاعلية والانتقائية (الفقرة 28.3).

تملك عملية تجريد هيدروجين من قبل ذرة الكلور العالية التفاعلية طاقة تنشيط (E_{act}) منخفضة.

وطبقاً لهذه الفرضية، نصل إلى الحالة الانتقالية قبل أن يتقدم التفاعل كثيراً، وعندما تكون الرابطة كربون ـ هيدروجين قد امتطت قليلاً فقط تكون الذرات والالكترونات ما زالت موزعة كما كانت عليه تقريباً في المتفاعلات؛ وما زال الكربون رباعي الوجوه تقريباً. وتكون زمرة المتيل قد طورت قليلاً من سمة الجذر الحر.

وعلى العكس، تملك عملية تجريد هيدروجين من قبل ذرة بروم، طاقة تنشيط (E_{act}) عالية جداً. ولا نصل إلى الحالة الانتقالية إلا بعد أن يكون التفاعل قد تقدم كثيراً باتجاه النهاية وعندما تكون الرابطة كربون ـ هيدروجين قد تقطعت تقريباً. ويكون توزع الالكترونات وهندسة الجزيء قد قاربا على ما هما عليه في المنتجات، ويكون الكربون بمعظمه قد أصبح ثلاثياً. وتكون زمرة المتيل قد أخذت الكثير من سمات الجذر الحر.

وهكذا تميل الحالة الانتقالية في هجوم كاشف مرتفع التفاعلية إلى التشابه مع المتفاعلات، وفي هجوم كاشف منخفض التفاعلية تميل الحالة الانتقالية إلى التشابه مع المنتجات.

25.2 مركبات كلوروفلورو الكربون ودرع الأوزون
Chloroflurocarbons and the ozone shield

في ذات مرة، ليس في الماضي البعيد بوشر بمشروع لتصميم وتصنيع غازات تستعمل في البرادات ومكيفات الهواء، وفي عبوات البخاخات.

وكان يجب على هذه الغازات، أن تكون سهلة الانضغاط، وخاملة، بعكس سابقاتها، وغير سامة. ولقد نجح المشروع وتحققت كل هذه الأهداف.

كانت منتجات المشروع مركبات الميتان المهلجنة كلياً، والمعروفة باسم مركبات كلوروفلورو الكربون أو (CFCs).

CF_2Cl_2	CF_3Cl
ثنائي كلور، ثنائي فلورو الميتان	كلورو ثلاثي فلور الميتان
CFC 12	CFC 11

ولعقود طويلة من الزمن، وجد أن هذه المركبات (CFCs) تعمل بصورة تدعو إلى الإعجاب، وعندما ترمى أجهزة التبريد والمكيفات القديمة، وعندما يقوم المزينون باستخدام عبوات مستحضرات البخاخات تتحرر غازات الـ (CFCs) ببطء وتنطلق إلى الغلاف الجوي. وقد جعلها الخمول الشديد الذي صممت به لكي تحافظ على بقائها، قادرةً على عدم التغير لدى ارتفاعها عالياً في الجو حتى تصل، أخيراً، إلى طبقة الستراتوسفير معرضة مباشرة للأشعة فوق البنفسجية من الشمس.

والآن، فقد تبين أن تلك المركبات التي صنعت بعناية وبإتقان كبيرين وبنوايا طيبة هي وحوش بشعة مخيفة تهدد مبدعها وفي الواقع تهدد كل الحياة على وجه الأرض.

ولمعرفة ما الأمر لنبدأ من لحظة البدء.

تستحم الأرض في الإشعاع الكهرطيسي القادم من الشمس. يسخن الأرض مباشرة ويوفر الطاقة لإنتاج الكربوهيدرات في النباتات، تغذي هذه الكربوهيدرات، بشكل مباشر أو غير مباشر، كل أشكال الحياة الحيوانية. ويتألف الإشعاع من الضوء، المرئي وغير المرئي.

يكون الضوء الذي طول موجته بين 400 ـ 750 نانومتر مرئياً. (النانومتر، nm، واحدة طول تساوي 10^{-7} سم) يوجد وراء النهاية الحمراء للضوء المرئي الضوء تحت الأحمر ذو طول الموجة الأكبر من 750 نانومتر وذو الطاقة الأخفض. ويوجد وراء النهاية البنفسجية للضوء المرئي الضوء فوق البنفسجي ذو الموجة الأقصر (أقل من 400 نانومتر) وذو الطاقة الأعلى.

ونعلم الآن، أن الأشعة فوق البنفسجية الأكثر طاقة تسبب «تحللاً ضوئياً» (تشطر بالضوء)، وهذا ما يؤدي إلى حدوث تفاعلات كيميائية ـ تحطيم جزيء كلور إلى ذرتين، مثلاً، كما رأينا سابقاً.

وتستطيع الأطوال الموجبة الأقل طاقة، بعض الشيء، حتى 300 نانومتر، أن تلحق الضرر بالجزيئات المتضمنة في العمليات الحيوية: الجزيئات الحيوية اللازمة للحياة.

يأتي جزيء (DNA) على رأس هذه الجزيئات وهو ينظم الوراثة على المستوى الجزيئي، ويوجه عمليات اصطناع الجزيئات الحيوية الأخرى (الفقرة 20.36).

يعد النتروجين (N_2) والأكسجين (O_2) المكونات الرئيسة للغلاف الجوي، ويقومان بامتصاص الأطوال الموجية التي تصل حتى 250 نانومتر، وهذا يؤدي إلى حماية الأرض من معظم هذا الإشعاع ـ لكن ليس جميعه: وهذان الغازان شفافان بالنسبة للأشعة التي طول موجتها بين 250 ـ 300 نانومتر ولذلك يسمحان لهذا الضوء بالمرور.

ولحسن الحظ، يوجد في الجو الأعلى الستراتوسفير وما بعده مكون آخر بنسبة ضئيلة هو الأوزون (O_3).

إن طبقة الأوزون، هذه، ذات انتشارية كبيرة جداً وتمتد من ارتفاع نحو 90 كم هبوطاً إلى 30 كم. (إذا ضغطت طبقة الأوزون إلى الضغط الجوي عند مستوى البحر تصبح ذات ثخانة تساوي بضع سنتيمترات فقط!).

يمتص الأوزون الأطوال الموجية الواقعة بين 250 نانومتر و300 نانومتر، ويمنح بذلك، الأرض وقاية ضد هذا الإشعاع الضار بيولوجياً. وبدون هذا الدرع ـ الهش، وكما سنرى، السريع العطب لما كانت الحياة قد زحفت من البحر الموقى وثبتت نفسها على اليابسة.

ويجب عدم الخلط بين الأوزون الطيب الموجود في طبقات الجو العالية، وبين الأوزون الشرير الموجود في طبقة الجو المنخفضة والذي هو مكون خطير في طبقة الدخان الدكناء التي تصادف فوق المدن الصناعية (smog) فالأوزون عالي التفاعلية بحيث لا يتمكن من المحافظة على تركيبه لدى الصعود من الأرض إلى الستراتوسفير.

يتشكل أوزون الارتفاعات العالية بفعل الأشعة فوق البنفسجية على O_2 كما تبين من المعادلات (1) ـ (5).

$$O_2 + h\nu \longrightarrow O\cdot + O\cdot \qquad (1)$$

$$O\cdot + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M^* \qquad (2)$$

$$O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O\cdot \qquad (3)$$

ثم (2)، (3)، (2)، (3)، إلى أن نحصل في النهاية على:

$$O\cdot + O\cdot + M \longrightarrow O_2 + M^* \qquad (4)$$

او

$$O\cdot + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2 \qquad (5)$$

نلاحظ هنا وجود المكونات المألوفة لتفاعل الجذور الحرة المتسلسل. ففي خطوة مبادرة السلسلة يتحطم جزيء أكسجين (O_2) متحولاً إلى ذرتي أكسجين (·O). تقدم الطاقة اللازمة لهذا التفارق (وتمثل بـ $h\nu$، الفقرة 3.17) من امتصاص الأشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي الأقل من 250 نانومتر. (من خلال هذا الامتصاص يقي الأكسجين (O_2) الأرض من هذه الأشعة). ثم يحدث طور انتشار السلسلة بالتالي، أي (2) و(3) يعاد الأمر مراراً وتكراراً.

يصطدم جذر أكسجين (·O) مع الأنواع المتوافرة (O_2) ثم يتحد معها مشكلاً الأوزون (O_3) ونصادف هنا شيئاً لم نناقشه من قبل.

إذ تتشكل الرابطة (O–O_2) محررة طاقة ولا تنكسر هنا أي رابطة وقد نتوقع، بسذاجة أن يستمر التفاعل دون أي مشكلة. إلا أن الأمور ليست بهذه البساطة. فماذا يترتب على تحرر الطاقة بنتيجة تشكل الروابط؟ إذا هي بقيت مدة طويلة في جزيء الأوزون المتشكل حديثاً فإنها سوف تحطم جزيء الأوزون إلى شظاياه.

وإذا أريد لناتج مستقر أن يحصل، يجب فوراً بعد تشكل الرابطة ـ أن يحدث اصطدام مع جسيم ثالث أي جسيم آخر (O_2 أو N_2) يستطيع بالفعل أن يبدد الطاقة الزائدة على شكل طاقة حركية.

لا تستطيع الطاقة أن تتحول، ببساطة، إلى طاقة حركية للأوزون (O_3)، لأن ذلك يخالف قانون انحفاظ العزم. فبعد التصادم مع (M)، تتحرك (O_3) و(M) متباعدتين، وتتحرك كل منهما أسرع من ذي قبل لكن وفق اتجاهات تفي بمتطلبات انحفاظ العزم الإجمالي.

يتحطم الأوزون (O_3) في الخطوة (3) مؤدياً إلى توليد (O_2) و(O·). تقدم الطاقة اللازمة من الإشعاع فوق البنفسجي - لكن ذي الطول الموجي المختلف عن المستخدم في الخطوة (1). هنا تمتص الأطوال الموجية الواقعة بين 250 نانومتر و300 نانومتر؛ وهكذا وبوساطة هذا الامتصاص، يستطيع الأوزون وقاية الأرض من هذا الإشعاع المخرب. وأخيراً، وفي أحيان كثيرة، تحدث خطوة انتهاء السلسلة مثل (4) أو (5)، حيث تستهلك الجسيمات الفعالة دون أن تتولد.

وهكذا، يتحول O_2 إلى أوزون في الخطوة (2)، ويتحول الأوزون إلى (O_2) في الخطوة (3). إن هذا التحويل البيني هو الذي يبقي تركيز الأوزون في مستوى ثابت؛ والتوازن بين (O_2) و (O_3) يحفظ درع الأوزون سليماً.

بينت الدراسات المخبرية في عام 1970 أن ذرات الكلور يمكن أن تحطم السلسلة (2)، (3) وتخفض سرعة تشكل الأوزون. وتبين بعد ذلك حالاً، وجود مصدر لذرات الكلور في الطبقة العليا من الغلاف الجوي: وهو التحلل الضوئي للمركبات (CFCs) بوساطة الضوء فوق البنفسجي والتي تحطم السلسلة المنتجة للأوزون، كما هو مبين في المعادلات من (6) - (8)، التي استخدم فيها (CF_3Cl) مثالاً.

$$F_3C{:}Cl + h\nu \longrightarrow F_3C\cdot + Cl\cdot \qquad (6)$$

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (7)$$

$$ClO + O\cdot \longrightarrow Cl\cdot + O_2 \qquad (8)$$

ثم (7)، (8)، (7) (8)... الخ

نصادف هنا تفاعلاً جذرياً متسلسلاً آخر. يتشطر مركب كلوروفلورو الكربون، في خطوة المبادرة السلسلية (6)، بفعل الضوء فوق البنفسجي معطياً ذرة كلور سيصادف هذا التشطير لدى متعدد هالوجين الميتان، ثانية في الفقرة 23.9.

ويتبع ذلك خطوة انتشار سلسلة. ففي (7) تهاجم ذرة الكلور الأوزون لتعطي (O_2) و(ClO). وفي (8) يهاجم (ClO) جذر الأكسجين (O·) معطياً (O_2) يعيد توليد ذرة كلور. يحطم كل من هذين التفاعلين سلسلة إنتاج الأوزون (2)، (3). ويدمر التفاعل (7) الأوزون اللازم للخطوة (3)؛ في حين يدمر التفاعل (8) الأكسجين الذري (O·) اللازم للخطوة (2).

إن لهذا التأثير مظهراً مألوفاً. فقد ناقشنا في الفقرة 14.2 التفاعل المثبط: فعند تحطيم السلسلة، تمنع بعض الجزيئات نسبياً تشكيل العديد من جزيئات المنتج إلا أن يُستهلك المثبط بأكمله.

لكن في حالتنا هذه لا يستهلك محطم السلسلة لأن الخطوتين (7) و(8) تعيدان توليد (Cl·) الأصلية، التي تكون جاهزة لتحطيم سلسلة أخرى تولد الأوزون، ويعاد التوليد من جديد، وتستمر الحلقة وتعاد مراراً وتكراراً.

ويضاعف عامل تحطيم السلسلة بوساطة (Cl·) ويكون معامل التوليد وبالتالي الأثر الاجمالي هائلاً إذ يؤدي التحلل الضوئي لكل (CFCs) وفق الخطوة (6)، إلى منع تشكل نحو 100000 من جزيئات الأوزون.

ورغم الإجماع الدولي على منع مركبات الـ CFCs، يستمر تركيزها في الازدياد، في الغلاف الجوي، ويستمر تركيز الأوزون في التناقص. يستمر ثقب الأوزون، فوق القطب الجنوبي بالنمو، وهنالك دلائل على حدوث استنزاف شديد للأوزون فوق منطقة القطب الشمالي أيضاً.

ربما يكون المفهوم الأكثر هولاً لتأثير مركبات الـ CFCs هو التأثير الزمني فهذه المركبات يرتفع تركيزها المنخفض. إن استنزاف الأوزون الذي لوحظ حتى الآن يعود إلى جزء صغير فقط من المركبات CFCs الموجودة حالياً في الجو.

وحتى عندما يتوقف إنتاج الـ CFCs تماماً، فإن تأثيرها الأعظمي سيستمر في المستقبل عقوداً من الزمن. إنها تنتظر فوقنا مثل قنبلة موقوتة.

26.2 الصيغة الجزيئية: أهميتها الجوهرية

Molecular formula: its fundamental importance

لقد ركزنا اهتمامنا في هذا الفصل على بنية الميتان أي على الطريقة التي توضع فيها الذرات لتشكيل جزيء الميتان. ولكن علينا، أولاً، معرفة ما هو نوع هذه الذرات، وكم هو العدد المستخدم لتشكيل الجزيء، علينا أن نعلم أن الميتان هو (CH_4).

وقبل أن نستطيع تخصيص صيغة بنيوية لمركب ما، علينا، أولاً، معرفة صيغته الجزيئية.

لقد أنفقنا معظم الفصل في مناقشة التبادل بين الكلور وهيدروجين الميتان. ولكن علينا أولاً معرفة هل هناك استبدال، في أي خطوة من التفاعل تؤدي إلى ناتج يحوي ذرة هيدروجين أقل، وذرة كلور أكثر مما هو في المادة المتفاعلة؛ وعلينا معرفة أن (CH_4) قد تحول بالتدريج إلى (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , CH_3Cl).

وقبل أن نستطيع مناقشة تفاعلات المركبات العضوية، يجب علينا، أولاً، معرفة الصيغ الجزيئية للمنتجات.

لنراجع قليلاً مما نعرفه عن الصيغة الجزيئية المعطاة لمركب ما. يجب أن ننجز ما يلي:

(أ) التحليل العنصري الكيفي، لمعرفة نوع الذرات الموجودة في الجزيء.

(ب) التحليل العنصري الكمي، لمعرفة الأعداد النسبية لمختلف الذرات، الأمر الذي يحدد الصيغة الاختبارية empirical formula.

(جـ) تعيين الوزن الجزيئي، الذي (بالاقتران مع الصيغة الاختبارية) يبين الأعداد الفعلية لمختلف أنواع الذرات، وهذا الأمر يعطينا الصيغة الجزيئية.

إن أغلب ما ذكر معروف للطلاب من دروس المقررات السابقة في الكيمياء. إن ما سنركز عليه، هنا، هو تطبيق هذه المبادئ على التحليل العضوي.

27.2 التحليل العنصري الكيفي Qualitative elemental analysis

يكشف وجود الهيدروجين أو الكربون في مركب بحرقه: يؤدي التسخين مع أكسيد النحاس إلى تحويل الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون، والهيدروجين إلى ماء. (**مسألة**: كيف يمكن تمييز كل من هذين المنتجين؟).

$$(C,H) + CuO \xrightarrow{\text{حرارة}} Cu + CO_2 + H_2O$$

يجب تحويل الهالوجينات والنتروجين والكبريت، المرتبطة تكافؤياً إلى أيونـات لا عضويـة، يمكـن تمييزهـا بطرق معروفة مسبقاً: يمكن إجراء مثل هذا التحويل وفق إحدى طريقتين اثنتين:

(أ) الإنصهار الصوديومي، أي بالمعالجة بمعدن الصوديوم الحار والمنصهر.

$$(C,H,X,N,S) + Na \xrightarrow{\text{حرارة}} Na^+X^- + Na^+CN^- + Na^+S^{2-}Na^+$$

أو (ب) بطريقة أكسدة شونغر بوساطة غاز الأكسجين.

$$(C,H,X,N,S) + O_2 \xrightarrow{NaOH} Na^+X^- + Na^+NO_2^- + Na^+SO_3^{2-}Na^+$$

(نوقشت طريقة أبسط لتمييز الهالوجينات في بعض المركبات العضوية، في الفقرة 24.5).

نستطيع، على سبيل المثال، أن نرى بوساطة هاتين الطريقتين، أن الميتان يحتوي على الكربون والهيدروجين، أو أن كلور المتيل يحتوي على الكربون والهيدروجين والكلور.

تظهر اختبارات لاحقة، غياب أي عنصر آخر في هذه المركبـات، مـا عـدا الأكسـجين، الـذي لا يوجـد لـه اختبـار كيميائي بسيط؛ إذ يكشف وجود أو غياب الأكسجين بالتحليل الكمي.

مسألة 6.2 (أ) كيف يمكنك الكشف عن أيون هاليد كمنتـج الانصهـار الصوديومـي أو الأكسـدة؟ (ب) إذا كـان الكبريت أو النتروجين موجوداً أيضاً في جزيء عضوي، فإن هذا الاختبـار لا يمكـن إجـراؤه على مزيـج الانصهـار الصوديومي قبل أن يحمض هذا الأخير ويغلى. لماذا يجب ذلك؟

مسألة 7.2 إن الكربون والهيدروجين فقط يكشفان بالتحليل العنصري الكيفي لمركـب، الكحـول الإتيلي؛ ويعطي التحليل الكمي (52.1%) كربون (13.1%) هيدروجين. (أ) لماذا يجب الافتراض أن الكحول الإتيلي يحتـوي على الأكسجين؟ (ب) ما هي النسبة التي يجب أن نفترضها للأكسجين؟

28.2 التحليل العنصري الكمي: الكربون، الهيدروجين، والهالوجين

Quantitative elemental analysis: carbon, hydrogen, and halogen

يجب علينا معرفة نسب العناصر المكونة لمركب ما، بعد معرفة ماهية تلك العناصر. لذلك، نجري تحليـلاً مشـابهاً جداً لما سبق ذكره، إنما هذه المرة وفق أسس كميـة. لمعرفـة الكميـات النسبية للكربـون والهيدروجيـن فـي الميتـان، وقياس وزن ثنائي أكسيد الكربون والماء المتشكلين، بدقة.

في عملية احتراق كميةٍ، تمرر عينة موزونة من المركب العضوي في أنبوب احـتراق، وهـو أنبـوب مملـوء بأكسـيد النحاس يسخن إلى درجة حرارة (600°س ـــ 800°س)، يليـه أنبـوب يحتـوي علـى مـادة تجفيـف (عـادة ديهيدريـت أو بيركلورات المغنزيوم) وأنبوب يحوي أساساً قوياً (عادة الأسكاريت، هيدروكسيد الصوديوم محملة على الاسبستوس).

يُمتص عميل التجفيف الماء المتشكل ويمتص ثنائي أكسيد الكربون بوساطة المادة القلوية؛ تعطينا الزيـادة فـي وزن كل أنبوب، وزن المنتج المتشكل.

وعلى سبيل المثال، نجد أن عينة من الميتان وزنها 9.67 مغ تعطي 26.53 مغ من CO_2 و 21.56 مغ من H_2O.

الآن يكون الكسر التالي ⇐ $C/CO_2 = 12.01/44.01$

من وزن ثنائي أكسيد الكربون هو، فقط، الكربون

ويكون الكسر ⇐ $2H/H_2O = 2.016/18.02$

من وزن الماء، هو الهيدروجين، فقط. وهكذا يكون:

وزن الكربون = $26.53 \times 12.01 / 44.01$

وزن الكربون في العينة = 7.21 مغ

وزن الهيدروجين = $21.56 \times 2.016/18.02$

وزن الهيدروجين في العينة = 2.47 مغ

وتكون النسب المئوية التركيبية:

$$\%C = (7.24/9.67 \times 100 = 74.9$$

$$\%H = (2.41/9.67) \times 100 = 24.9$$

وطالما أن مجموع نسب الكربون والهيدروجين يساوي (100%)، بحدود الأخطاء التجريبية للتحليل، فإنه لا يوجد للأكسجين أو أي عنصر آخر، في الجزيء.

يحول الهالوجين (ذو الترابط التشاركي)، إلى أيون هاليد، في كل من نوعي التحليل، الكمي أو الكيفي يسخن المركب العضوي إما (أ) في وعاء متين مغلق (قنبلة) مع فوق أكسيد الصوديوم، أو (ب) في أنبوب مغلق مع حمض النتريك (طريقة كاريوس Carius).وهكذا، يحول أيون الهاليد المتشكل إلى هاليدات الفضة، التي يمكن وزنها.

مسألة 8.2 لدى تسخين 7.36 مغ من كلوريد المتيل في «قنبلة» مع فوق أكسيد الصوديوم، تعطي أيون الكلوريد المحرر 20.68 مغ من كلوريد الفضة.

(أ) ما هي نسبة الكلور المئوية الموافقة لهذا التحليل؟

(ب) ما هي نسبة الكلور المئوية، المتوقعة في مركب ذي الصيغة CH_3Cl؟

(جـ) ما هو وزن كلوريد الفضة الذي تتوقع الحصول عليه من 7.36 مغ كلوريد الميتيلين؟

(د) من الكلوروفورم؟ (هـ) من رباعي كلوريد الكربون؟

(سوف نعالج طرق تحليل كمية أخرى عندما نحتاجها: تحليل النتروجين، والكبريت الفقرة 13.14؛ مكافئ التعديل الفقرة 19.21، مكافئ التصبن الفقرة 24.20.

29.2 الصيغة الاختبارية Empirical formula

نستطيع، بمعرفتنا نسب تشكيل (تكوين) المركب، حساب الصيغة المجملة: إنما الصيغة الأبسط التي تظهر الأعداد النسبية لمختلف أنواع الذرات في الجزيء. فمثلاً، يوجد في 100 غ من الميتان (اعتبرت للتسهيل)، 74.9 غ من الكربون و 24.9 غ من الهيدروجين، طبقاً لنتائج التحليل الكمي. إذا قسمنا كل مقدار من المقادير السابقة على الوزن الذري الموافقة نحصل على عدد ذرات كل عنصر.

$$C : \frac{74.9}{12.01} = 6.24$$ جزيئاً (مولاً)

$$H : \frac{24.9}{1.008} = 24.7 \qquad \text{جزيئاً (مولاً)}$$

طالما أن جزيئاً من عنصر واحد يحوي نفس العدد من الذرات مثل جزيء من أي عنصر آخر، نعلم الآن العدد النسبي للكربون والهيدروجين (لذراتهما) في الميتان: ($C_{6.24}$ $H_{24.7}$). لنتحول إلى الأرقام الأبسط، فنجد الصيغة المجملة (CH_4) للميتان.

$$C: 6.24/6.24 = 1$$

$$H: 24.7/6.24 = 3.96 \approx 4$$

مسألة 9.2 احسب النسب المئوية، ومن ثم الصيغة الاختبارية لكل من المركبات التالية: (أ) يؤدي حرق 3.02 غ من مركب إلى 8.86 غ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 5.43 غ من الماء. (ب) يؤدي حرق 8.23 غ من مركب إلى 9.62 غ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 3.94 غ من الماء. ونحصل على تحليل عينة 5.32 غ من نفس المركب وفق طريقة «كاريوس» على (13.49mg) من كلوريد الفضة.

30.2 الوزن الجزيئي. الصيغة الجزيئية Molecular weight. Molecular formula

نعلم في هذه المرحلة نوع الذرات التي تشكل الجزيئة التي ندرسها، وفي أي تناسب هي موجودة. وقد اختصرت هذه المعلومات بالصيغة الاختبارية.

لكن هذا ليس كافياً فاستناداً إلى الصيغة الاختبارية، يحوي الميتان في جزيئه، كربوناً واحداً وأربع هيدروجينات أو كربونين وثمانية هيدروجينات أو أي مضاعف لـ (CH_4).

إذاً، ما زال علينا إيجاد الصيغة الجزيئية إنها الصيغة التي تبين العدد الحالي لكل نوع من الذرات في الجزيء.

ولايجاد الصيغة الجزيئية، علينا إيجاد الوزن الجزيئي: يحدد حالياً غالباً بوساطة مطيافية الكتلة، التي تعطي قيمة دقيقة جداً (أنظر الفقرة 2.17).

يملك الإيتان، مثلاً، الصيغة الاختبارية (CH_3)، ووزناً جزيئياً (30) كما وجد، وهذا يشير إلى أن الصيغة الجزيئية المحتملة (C_2H_6) هي الصيغة الصحيحة.

مسألة 10.2 يظهر التحليل الكمي أن الصيغة الاختبارية لمركب هي (CH) وقد وجد أن وزنه الجزيئي هو (78). ما هي الصيغة الجزيئية؟

مسألة 11.2 يؤدي حرق 5.17 مغ من عينة إلى 10.32 مغ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 4.23 مغ من الماء. والوزن الجزيئي هو (88). ما هي الصيغة الجزيئية للمركب؟

مسـائـل

1. احسب النسب المئوية التركيبية لكل من X، Y، Z، من نتائج التحليل التالية:

وزن العينة	وزن CO_2	وزن الماء	وزن AgCl
X 4.37 غ	15.02 مغ	2.48 مغ	-
Y 5.95 غ	13.97 مغ	2.39 مغ	7.55 مغ
Z 4.02 غ	9.14 مغ	3.71 مغ	-

2. ما هي النسب المئوية التركيبية لكل من:

(أ) C_3H_7Cl (جـ) $C_4H_8O_2$ (هـ) CH_4ON_2

(ب) C_2H_6O (د) $C_6H_8O_2N_2S$ (و) $C_6H_8N\ Cl$

3. ما هي الصيغة الاختبارية لمركب عضوي تكون النسب المئوية التركيبية له:

(أ) C 85.6%، H 14.4% (د) C 29.8%، H 6.3%، Cl 44.0%

(ب) C 92.2%، H 7.8% (هـ) C 48.7%، H 13.6%، N 37.8%

(جـ) C 40.0%، H 6.7% (و) C 25.2%، H 2.8%، Cl 49.6%

(ملاحظة: تذكر أن تحديد الأكسجين لا يتم، غالباً، بشكل مباشر)

4. أظهر التحليل الكيفي لمركب البابافراين papaverine، أحد أشباه القلويات في الأفيون، وجود الكربون والهيدروجين والنتروجين. وقد أعطى التحليل الكمي له؛ 70.8% كربون، 6.2% هيدروجين، 4.1% نتروجين . احسب صيغته الاختبارية.

5. إن أحمر المتيل، كاشف حمض ـ أساس، عبارة عن الملح الصوديومي لحمض يحوي الكربون والهيدروجين والنتروجين والكبريت والأكسجين. ويعطي التحليل الكمي له 51.4% كربون، 4.3% هيدروجين، 12.8% نتروجين، 9.8% كبريت، 7.0% صوديوم. ما هي الصيغة الاختبارية لأحمر المتيل؟

6. يؤدي حرق 6.51 مغ من مركب ما إلى 20.47 مغ من ثنائي أكسيد الكربون وإلى 8.36 مغ من الماء. وقد وجد أن وزنه الجزيئي (84). احسب:

(أ) النسب المئوية التركيبية؛ (ب) الصيغة الاختبارية؛ (جـ) الصيغة الجزيئية له.

7. وجد أن سائلاً ذا وزن جزيئي (60) يحوي 40.0% كربون و 6.7% هيدروجين. ما هي صيغته الجزيئية؟

8. ليكن لدينا غاز له نفس الصيغة المجملة التي لمركب التمرين (7)، وله وزن جزيئي يساوي (30). ما هي صيغته الجزيئية؟

9. يعطي تحليل الانديغو (Indigo)، مركباً صباغياً هاماً؛ 73.3% كربون، 3.8% هيدروجين، 10.7% نتروجين. وقد وجد أن وزنه الجزيئي يساوي 262. ما هي صيغته الجزيئية؟

10. يحوي هرمون الأنسولين؛ 3.4% كبريت (آ) ما هو الوزن الجزيئي الأصغري للأنسولين؟ (ب) وزن الجزيئي الحالي 5734؛ ما هو عدد ذرات الكبريت التي يحتمل وجودها في الجزيء؟

11. احسب ΔH من أجل:

(أ) - (د) $H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX: X = F, Cl, Br, I$

(هـ) $C_2H_6 + Br_2 \longrightarrow C_2H_5Br + HBr$

(و) $C_6H_5CH_3 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Br + HBr$

(ز) $H_2C = CHCH_3 + Br_2 \longrightarrow H_2C = CHCH_2Br + HBr$

(حـ) تتم التفاعلات (هـ) و (و) و (ز) وفق نفس آلية الجذور الحرة التي تحدث وفقها هلجنة الميتان. احسب (ΔH) لكل خطوة في هذه التفاعلات الثلاث.

12. (أ) تتفاعل جذور المتيل الحرة مع الميتان كما يلي:

$$CH_3\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_4{-}CH_3\cdot \qquad (i)$$

بين، استناداً إلى قوة الروابط المعنية، كيف يحدث التفاعل السابق بدلاً من التالي:

$$CH_3\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + H\cdot \qquad (ii)$$

(ب) يملك التفاعل (i) طاقة تنشيط (E_{act}) مقدارها 13 كيلو حريرة. وفي الفقرة 12.2 كانت قد رتبت كاحتمال (لكن ليس منتجاً) على أساس التصادمات الاحتمالية. ما هو احتمال التفاعل (i) في (لنقُل 50:50) مزيج من (CH_4) و(Cl_2)؟ (إرشاد: انظر الفقرات 18.2 و 20.2).

13. كيف تفسر واقعة أن التحلل الضوئي لمركب (CF_3Cl) ينتج ذرة كلور بديلاً من ذرة فلور؟

14. تتباطأ برومة الميتان بإضافة كمية كافية من HBr.

(أ) اقترح تفسيراً ممكناً لهذا. (انظر الفقرة 17.2).

(ب) عالج واقعة أن (HCl) لا يملك ذات التأثير على الكلورة.

(جـ) يميل أي تفاعل إلى التباطؤ عندما تستهلك المواد المتفاعلة وتتناقص تراكيزها.

كيف يمكنك اعتماد واقعة أن برومة الميتان تتباطأ لدرجة غير عادية أكثر مما هي الحال في الكلورة.

15. لا يتفاعل مزيج من (H_2) و (Cl_2) في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة. أما من أجل درجات حرارة عالية أو تحت تأثير الضوء (ذي الطول الموجي الذي يمتصه الكلور) فإن تفاعلاً عنيفاً يحدث ويتشكل (HCl). ينتج تفاعل كيميائي ضوئي أكثر من مليون جزيئة (HCl) من أجل كل فوتون ممتص. يؤدي وجود كمية قليلة من الأكسجين إلى إبطاء التفاعل بشكل ملحوظ.

(أ) ارسم آلية ممكنة تأخذ بالحسبان هذه الوقائع. (ب) علل كون مزيج من(H_2) و(I_2) لا يتصرف بنفس الطريقة. (في الواقع، يتشكل يوديد الهيدروجين، لكن وفق آلية مختلفة كلياً).

16. يمرر تيار من بخار رباعي متيل الرصاص $(CH_3)_4Pb$ خلال أنبوب كوارتز سخن في موقع واحد؛ فتتشكل مرآة معدنية من الرصاص الذي يترسب على الموقع الساخن، وقد وجد أن الغاز الهارب من الأنبوب هو الإيتان بشكل

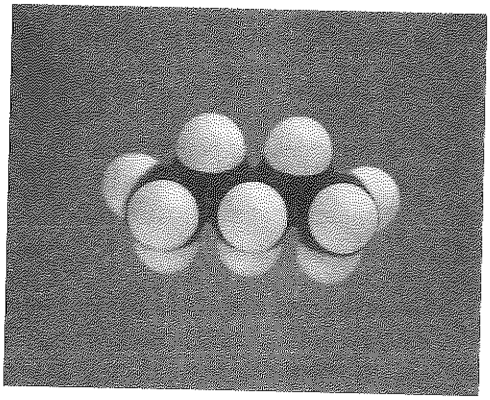
رئيسي. يسخن الأنبوب، بعدئذٍ، في أعلى تيار مرآة الرصاص، بينما يستمر إمرار المزيد من رباعي متيل الرصاص، فتظهر مرآة جديدة في الموضع الساخن، في حين تختفي المرآة القديمة، ويكون الغاز الهارب من الأنبوب، الآن، رباعي متيل الرصاص، بشكل رئيسي.

اعتبرت التجارب المماثلة، والتي أجريت من قبل (Fritz Paneth) في جامعة برلين، أول برهان جيد لوجود الحياة القصيرة للجذور الحرة، مثل جذر المتيل.

(أ) بين كيف أن نتائج هذه التجارب يمكن اعتمادها لاستخدام الجذور الحرة كمركبات متوسطة.

(ب) كلما سخن الأنبوب بتيار علوي أبعد، فإن المرآة القديمة تختفي ببطءٍ أشد. فسِّر ذلك.

17. بإضافة كمية قليلة (0.02%) من رباعي إتيل الرصاص $(C_2H_5)_4Pb$ إلى مزيج من الميتان والكلور، فإن الكلورة تحدث عند الدرجة (140°س) بدلاً من الحد الأدنى المعتاد (250°س) . في ضوء معطيات التمرين (16)، بين كيف يدعم هذا الحدث الآلية المعروضة في الفقرة 12.2.



3

الألكانـــــات Alkanes

الاستبدال الجذري الحر *Free-Radical Substitution*

1.3 التصنيف حسب البنية: الطائفة Classification by structure: the family

تعد النظرية البنيوية، كما قلنا، الأساس في الكيمياء العضوية.

نقوم بتفريق جميع المركبات العضوية إلى عـدد مـن الطوائـف استناداً إلـى البنيـة. وبهـذا، نجـد أننـا أمـام تصنيـف للمركبات يستند إلى صفاتها الفيزيائية والكيماوية. ويكون الجزء الخاص من الصفات، هو ذلك الذي يميّز نمطاً خاصـاً من البنية.

تكون الاختلافات في الصفات، عبر الطائفة الواحدة. ويجب على جميع أعضاء طائفـة مـا، علـى سـبيل المثـال، أن يتفاعلوا مع كاشف خاص، غير أن البعض منها يتفاعل بشكل أفضل من الباقي (أو الجزء الآخر).

ويعود الاختلافات في الصفات، هذه، إلى الاختلافات في البنية.

عندما سنأخذ كل طائفة من المركبات العضوية، سوف نرى أولاً الصفات والبنية المميزة لكل طائفـة. وفيمـا بعـد، سنرى كيفية تغير البنية والصفات ضمن الطائفة ذاتها.

ولن نتذكر، ببساطة، هذه الوقائع، وعندما تسنح الفرصة سنحاول فهم الصفات بدلالة البنية، وفهم تغيرات الصفـات بدلالة تغيرات البنية.

لقد درسنا الميتان ببعض التفصيل؛ دعونا الآن نلقي نظرة على أعضاء في طائفة الألكانات أكثر تعقيداً. نسـبت هـذه الفحوم الهيدروجينية إلى نفس طائفة الميتان استناداً إلـى بنيتهـا، وعمومـاً فـإن صفاتهـا تتبـع النمـوذج المـدروس حـول الميتان.

ومع ذلك ستبرز بعض النقاط، ببساطة، بسبب الحجم الأكبر لهذه المركبات وتعقيدها.

سنتعلم، إلـى جـانب كيميـاء الألكانـات، بعـض الأشـياء الأكـثر أهميـة: «المبـادئ الأساسية التـي سنصوغهـا عبـر دراستنا».

تشكل هذه المركبات البسيطة، نقطة انطلاق نموذجية، نبسط انطلاقاً منها أفكارنا عن البنية الجزيئية؛ لنرى السبل

العديدة التي يمكن، لعدد محدد من الذرات، أن يتبعها في الترتيب؛ ولنرى أن الجزيئات مرنة وليست جسيئة أو غير قابلة للتبديل وأنها تستطيع أن تأخذ العديد من الأشكال.

لنبدأ بالهلجنة الجذرية وهو تفاعل بسيط، خالٍ من تعقيد المذيب، وسوف نستخدم مفاهيم طاقة التنشيط والحالة الانتقالية لمعرفة لماذا يتفاعل جزيء عضوي ما، بشكل أسرع من جزيء آخر، وكذلك سبب تفاعل قسم من جزيء ما بشكل أسرع من قسم آخر: إنه موضوع يتعلق في صميم الكيمياء العضوية.

2.3 بنية الإيتان Structure of ethane

يمثل الإيتان الجزيء التالي بالحجم بعد الميتان، C_2H_6. إذا وصلنا ذرات هذا الجزيء بروابط تشاركية تبعاً للقاعدة التي تنص أن لكل ذرة هيدروجين رابطة واحدة (شفع واحد من الالكترونات) وأربع روابط (أربعة أشفاع من الالكترونات) لكل كربون، فإننا نصل إلى البنية.

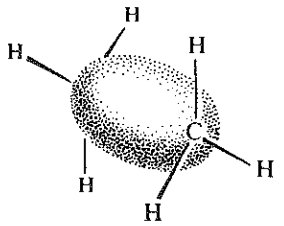
الإيتان

يرتبط كل كربون إلى ثلاث ذرات هيدروجين وإلى الكربون الآخر.

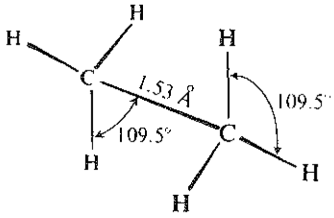
طالما أن كل ذرة كربون ترتبط بأربع ذرات أخرى فإن مداراتها الرابطة (المدارات sp^3) تكون موجهة نحوزوايا رباعي وجوه. وكما في حالة الميتان، تتشكل الروابط كربون - هيدروجين من تراكب المدارات (sp^3) مع المدارات (s) لذرات الهيدروجين.

وتتشكل الرابطة كربون - كربون من تراكب مدارين من نوع (sp^3).

تتمتع الروابط كربون - هيدروجين وكربون - كربون عموماً بنفس التوزع الالكتروني، أي إنها ذات تناظر اسطواني حول الخط الذي يجمع نواتي الذرتين (الشكل 1.3)؛ تعطى الروابط بسبب هذا التشابه في الشكل الاسم نفسه، (الروابط سيغما σ).



الشكل 1.3 : جزيء الإيتان.
الرابطة البسيطة كربون - كربون (رابطة σ)



الشكل 2.3 : جزيء الإيتان.
الشكل والحجم

إذن، يجب أن تكون زوايا الربط وأطوال الروابط في الإيتان مشابهة جداً لتلك التي شاهدناها في الميتان، 109.5° تقريباً وA1.10°، بالترتيب. أعطيت الدراسات الطيفية، والانعراج الالكتروني، حيث اختبرت هذه البنية بكل دقة، القياسات التالية للجزيء (الشكل 2.3):

زوايا الربط 109.5° ؛ طول الرابطة C–H 1.10 Å؛ طول الرابطة C–C 1.55 Å. وقد أظهرت دراسات مشابهة، مع اختلافات طفيفة، أن هذه القيم مميزة تماماً للروابط كربون – هيدروجين وكربون – كربون ولزوايا الربط في الألكانات.

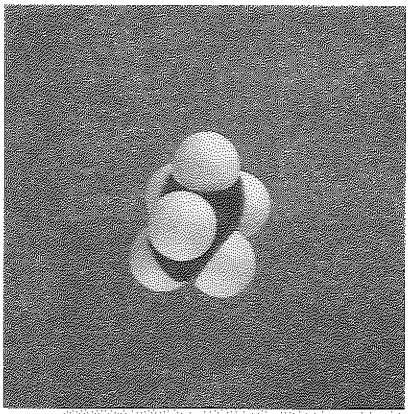
3.3 الدوران الحر حول الرابطة الأحادية كربون ـ كربون. التهايؤات. إجهاد الفتل.

Free rotation about the carbon–carbon single bond.

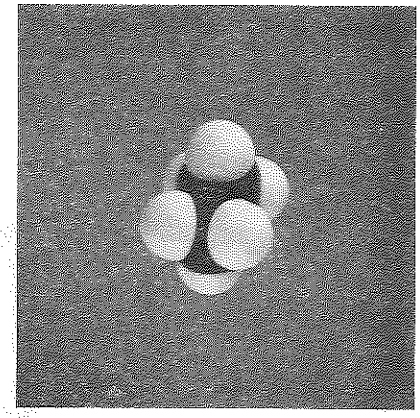
Conformations. Torsional strain

يتيح لنا موضوع زوايا الربط وأطوال الروابط عدم الاكتفاء بترتيب واحد للذرات في جزيء الإيتان، طالما أن العلاقة بين هيدروجينات أحد الكربونين وهيدروجينات الكربون الآخر غير موضحة.

وإذا تفحصنا النماذج الجزيئية للإيتان (الشكل 3.3)، نجد أنه يمكننا الحصول على ترتيب مثل (I) حيث تعاكس الهيدروجينات بعضها البعض الآخر تماماً، وترتيب مثل (II) حيث تكون الهيدروجينات مزيوحة تماماً، وعدد لا نهائي من الترتيبات المتوسطة. أي من هذه الترتيبات يوافق بنية الإيتان؟ يكون الجواب؛ جميعها.



I
التهايؤ المخسوف



II
التهايؤ المزيوح

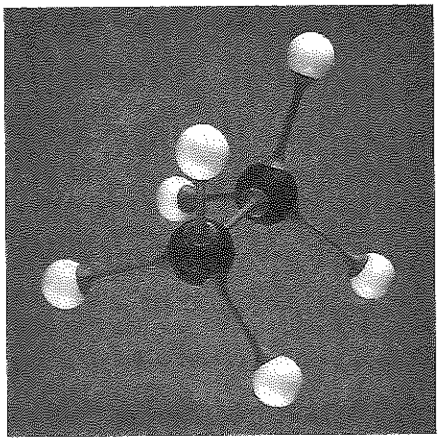
الشكل 3.3 : نموذج لجزيء الإيتان في التهايؤ المخسوف والمزيوح

لقد رأينا أن الرابطة (σ) التي تجمع ذرتي الكربون،، ذات تناظر أسطواني حول الخط الذي يربط نواتي الذرتين بعضهما، ويجب أن يكون التراكب، وكذلك طول الرابطة، هو نفسه من أجل جميع هذه الترتيبات الممكنة. إذا كانت مختلف الترتيبات لا تختلف بالطاقة فإن الجزيء، إذن، غير ملتزم بأي منها دون الآخر، بل يستطيع التحول، بحرية، من أحدهما إلى الآخر. وطالما أن التحول من أحدها إلى الآخر حر يشمل عملية دوران حول الرابطة كربون ـ كربون، فإننا نصف هذه الحرية في التحول بالقول:

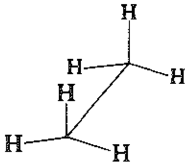
«بوجود دوران حر حول الرابطة كربون ـ كربون الأحادية»

تسمى ترتيبات الذرات، المختلفة التي يمكن أن تحصل بالدوران حول الروابط الأحادية تهايؤات.

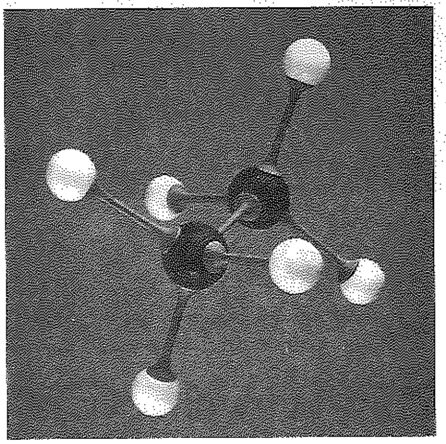
يسمى الترتيب (I)، تهايؤاً مخسوفاً، ويسمى الترتيب (II) تهايؤاً مزيوحاً. (تسمى التهايؤات المتوسطة اللامتناهية العدد، بالمنحرفة skew). سنستعمل لتمثيل مثل هذه التهايؤات غالباً، نوعين من الصيغ ثلاثية البعد: نماذج أنديرون andiron (الكرات والقضبان)، (الشكل 4.3).



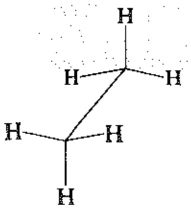
تمثيل



التهايؤ المخسوف Ecli



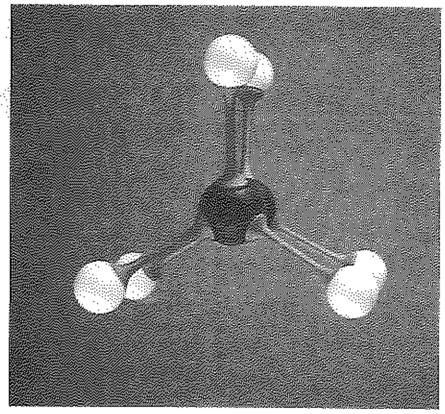
تمثيل



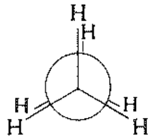
التهايؤ المزيوح

الشكل 4.3 : صيغ أنديرون للإيتان في التهايؤين المخسوف والمزيوح

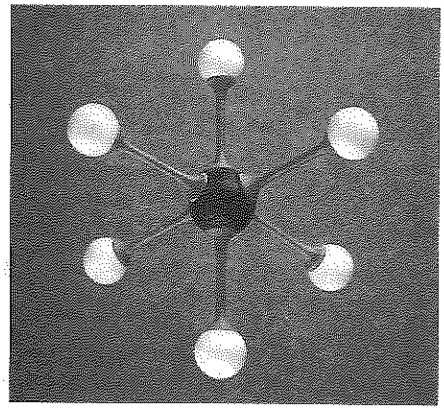
وكذلك إسقاطات نيومان (الشكل 5.3)، التي سميت باسم (M.S. Newman) من جامعة أوهايو، الذي اقترح استخدامها أول مرة.



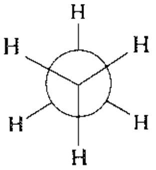
تمثيل



التهايؤ المخسوف



تمثيل



التهايؤ المزيوح

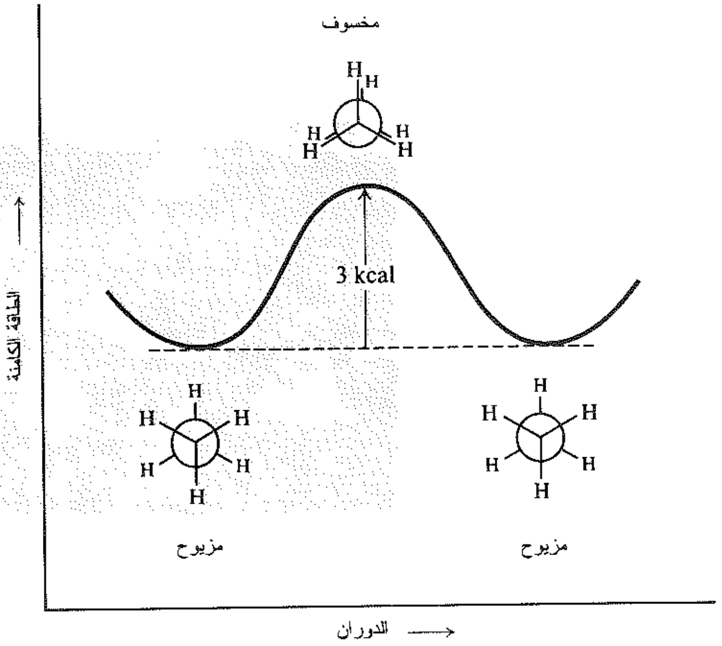
الشكل 5.3 : إسقاطات نيومان للإيتان في التهايؤين المخسوف والمزيوح

حتى الآن لم تكتمل الصورة بعد. تُظهر الخواص الفيزيائية أن الدوران ليس حراً تماماً: هنالك حاجز طاقة من رتبة 3 كيلو حريرة/مول. وتكون الطاقة الكامنة للجزيء في حدها الأصغر من أجل الامتثال المزيوح، وتزداد مع الدوران لتبلغ حداً أعظمياً من أجل الامتثال المخسوف (الشكل 6.3).

ويكون، طبعاً، أكثر جزيئات الإيتان على شكل هذا التهايؤ المزيوح، الأكثر استقراراً؛ أن أي جزيء يقضي (لكن بشكل مختلف)، أغلب وقته على شكل التهايؤ الأكثر استقراراً.

ما مدى حرية جزيئات الإيتان في الدوران من أحد التهايؤات المزيوحة إلى الآخر؟ إن حاجز الطاقة الذي هو من رتبة 3 كيلو حريرة ليس مرتفعاً؛ وحتى في درجة حرارة الغرفة تكون نسبة التصادمات ذات الطاقة الكافية كبيرة بحيث تكفي إحداث التحول بين التهايؤات المزيوحة.

يمكننا اعتبار أن الرابطة الأحادية كربون ـ كربون تسمح بالدوران الحر في أغلب التطبيقات العملية.



الشكل 6.3 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء الدوران حول الرابطة الأحادية كربون ـ كربون في الإيتان

لم تفهم طبيعة حاجز طاقة الدوران في الإيتان أو أنها لم تشرح بعد. إنه أعلى من أن يعزى، فقط، لقوى فاندرفالس (الفقرة 19.1): ومع أن ذرات الهيدروجين أكثر تقارباً من التهايؤ المخسوف منه في التهايؤ المزيوح، فإن ذرات الهيدروجين عند ذرتي الكربون المتقابلتين ليست كبيرة الحجم بحيث تؤدي إلى ازدحام ملحوظ (الشكل 3.3).

ويعزى وجود حاجز الطاقة هذا، بعض الشيء، إلى التأثيرات المتبادلة بين السحابات الالكترونية للروابط كربون ـ هيدروجين.

وقد أظهرت الحسابات بوساطة ميكانيك الكم أن الحاجز يجب أن يكون موجوداً وربما يعود نقصان إدراكنا لذلك إلى صعوبة ترجمة النتائج الرياضية إلى عبارات فيزيائية.

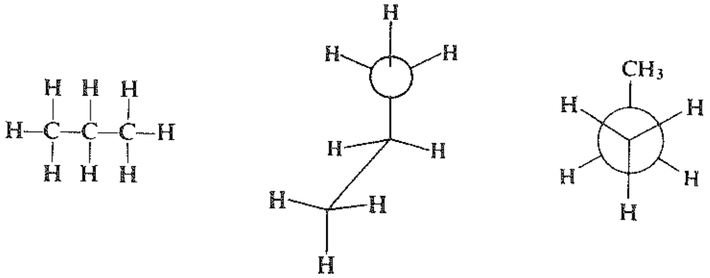
وكما هو الحال في المدارات الرابطة في الميتان، فإن مجموعتي الروابط في الإيتان تميلان إلى أن تكون أبعد ما يمكن عن بعضهما أي أن تكونا في الوضع المزيوح (التهايؤ المزيوح).

تسمى الطاقة اللازمة لإحداث الدوران في جزيء الإيتان حول الرابطة كربون ـ كربون «طاقة الفتل». وتحدث عن عدم الاستقرار النسبي الذي يميز التهايؤ المخسوف، أو أي من التهايؤات المتوسطة المنحرفة كأن يعزى إلى «إجهاد الفتل».

وإذا استبدلت ذرات أخرى أو مجموعات ذرية بذرات الهيدروجين في الإيتان، فإن عوامل أخرى، تؤثر في الاستقرار النسبي للتهايؤات، تظهر مثل قوى فاندرفالس، وتأثيرات ثنائي قطب ـ ثنائي قطب والارتباط الهيدروجيني. غير أن المدارات الرابطة، المتصلة بذرات الكربون المجاورة تسعى لكي تبقى مزيوحة، ويترافق أي دوران، بعيداً عن التهايؤ المزيوح، بإجهاد فتلي.

4.3 البروبان والبوتان Propane and the butanes

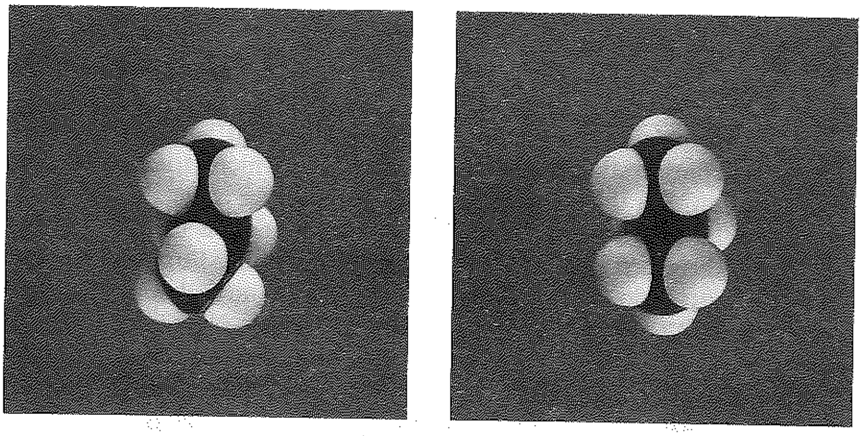
البروبان هو الفرد التالي في طائفة الألكانات، C_3H_8. نتبع من جديد، القاعدة القائلة بأن لكل هيدروجين رابطة واحدة ولكل كربون أربع روابط، فتصل إلى البنية (I).



I

البروبان

يمكن أن يحصل الدوران حول الرابطتين كربون ـ كربون، وهو هنا حر أيضاً. وطالما أن زمرة المتيل أكبر، بشكل ملحوظ، من الهيدروجين، فإن حاجز الطاقة (3.3 كيلو حريرة/مول) يكون أعلى بقليل فقط منه في حالة الميتان. في الواقع، فإن الازدحام في التهايؤ المخسوف لا يزال غير كبير، ويعزى وجود حاجز طاقة الدوران، بشكل رئيسي، إلى العامل نفسه الذي كان في حالة الإيتان: (انظر الشكل 7.3).

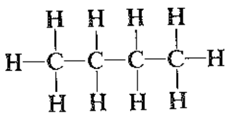


(أ) (ب)

الشكل 7.3 : نماذج جزيء البروبان في (أ) التهايؤ المخسوف و(ب) التهايؤ المزيوح. يوجد ازدحام صغير في التهايؤين كليهما

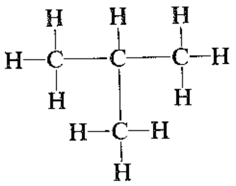
عندما ندرس البوتان، C_4H_{10}، نجد إمكانية وجود بنيتين محتملتين (II) و (III). تملك البنية (II) أربع ذرات كربون في سلسلة غير متفرعة، بينما تملك البنية (III) ثلاث ذرات كربون في سلسلة ذات فرع واحد يحوي كربوناً واحداً.

ولا يوجد شك هنا أن هاتين البنيتين تمثلان بنيتين مختلفتين. حيث لا توجد بالنسبة إليهما إمكانية للفتل أو الدوران حول الروابط كربون ـ كربون مما قد يؤدي إلى حدوث تطابق بين هذه البنى.



II

نظامي البوتان



III

إيزو البوتان

يمكن أن نرى في السلسلة غير المتفرعة (II) أن كل كربون يملـك، علـى الأقـل، هيدروجينـاً، فـي حيـن نـرى فـي السلسلة المتفرعة (III) أن إحدى ذرات الكربون تملك فقط هيدروجيناً واحداً؛ ويجب أن نشـير إلـى أن إحـدى ذرات الكربون في السلسلة المتفرعة (III) ترتبط بثلاثة ذرات كربون أخرى، في حين لا يوجد في السلسلة غير المتفرعـة، أي كربون يرتبط بأكثر من كربونين آخرين.

وفي توافق مع هذا الوصف، نجد أنه قد أمكن عزل مركبين اثنين لهما الصيغة نفسها C_4H_{10}.

وليس هناك أدنى شك أن هذين المركبين مختلفان، طالما أنهما يظهران اختلافات محددة فـي الصفـات الفيزيائيـة والكيميائية (انظر الجدول 1.3)؛ وعلى سبيل المثال، يغلي أحدهما في الدرجة صفر سيليسـيوس ويغلـي الثـاني (الآخـر) في الدرجة (−12°س). وبالتعريف فإن هذين المركبين «مماكبان» (الفقرة 23.1).

الجدول 1.3 ثوابت فيزيائية لمماكبات البوتان

	نظامي البوتان	إيزو البوتان
ن. غ.	0°C	−12°س
ن. إ.	− 138°س	−159°س
الكثافة النسبية عند − 20°س	0.622	0.604
الذوبانية في 100 مل من الكحول	1813 مل	1320 مل

عرف مركبان اثنان للصيغة C_4H_{10}، وقد رسمنا بنيتيـن اثنتيـن لتمثيلهمـا. والسـؤال التـالي هـو: أي بنيـة تعـود لأي منهما؟

للإجابة، نعود إلى دليل عدد «المماكبات». وكما هو الحـال فـي الميتـان، يمكـن أن يتكلـور البوتـان؛ ويمكـن أن تستمر الكلورة حتى يصبح في الجزيء ذرتا كلور. فمن البوتـان ذي نقطـة الغليـان 0°س، نحصـل علـى ستـة مركبـات متماكبة تملك الصيغة $C_4H_8Cl_2$؛ ومن البوتان ذي نقطة الغليان −12°س نحصل فقط علـى ثلاثـة مماكبـات. نجـد أننـا نستطيع رسم ستة مماكبات لثنائي كلورو البوتان مستقيم السلسلة، وثلاثة مماكبات لمتفرع السلسلة. لذلك يجب على البوتان ذي نقطة الغليان 0°س أن يملك سلسلة مستقيمة، وعلى البوتـان ذي درجـة الغليـان −12°س أن يملـك سلسـلة متفرعة. وللتمييز بين هذين المماكبين، دعيت السلسـلة غـير المتفرعـة بنظـامي البوتـان (*m*–butane) ودعيـت السلسـلة المتفرعة بإيزو البوتان (isobutane).

مسألة 1.3 ارسم بنية جميع المشتقات ثنائية الكلور لـ: (أ) نظامي البوتان. (ب) إيزو البوتان.

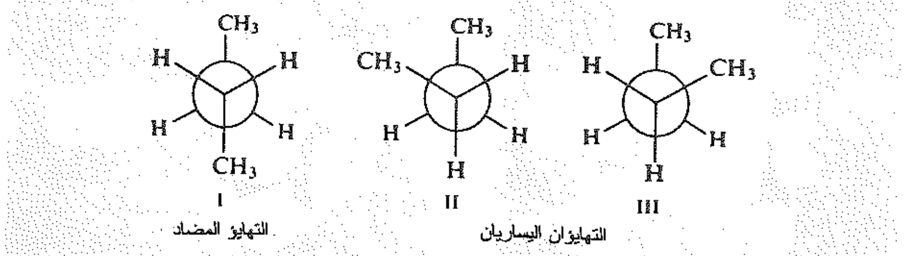
مسألة 2.3 هل نستطيع استقراء بنيتي مماكبي البوتان، استناداً إلى عدد المشتقات وحيدة الهالوجين الموافقة؟

5.3 تهايؤات نظامي البوتان. قوى الدفع لفاندرفالس

Conformations of *n*-butane. Van der Waals repulsion

دعونا ننظر بشكل أكثر قرباً إلى جزيء نظامي البوتان وإلى التهايؤات التي يوجد عليها. لنركز انتباهنا على الرابطة الوسطى (C–C)، فنرى جزيئاً مشابهاً للإيتان، ولكن توجد زمرة متيل على كل من ذرتي الكربون بدلاً من ذرة هيدروجين. وكما في الإيتان، تملك التهايؤات المزيوحة طاقة فتل أقل، وعليه تكون أكثر استقراراً من التهايؤات المخسوفة.

ولكن بسبب وجود زمرتي المتيل، تصادفنا نقطتان جديدتان: الأولى، وجود تهايؤات مزيوحة مختلفة؛ والثانية: وجود عامل آخر إلى جانب اجهاد الفتل، يؤثر في استقرار التهايؤات.

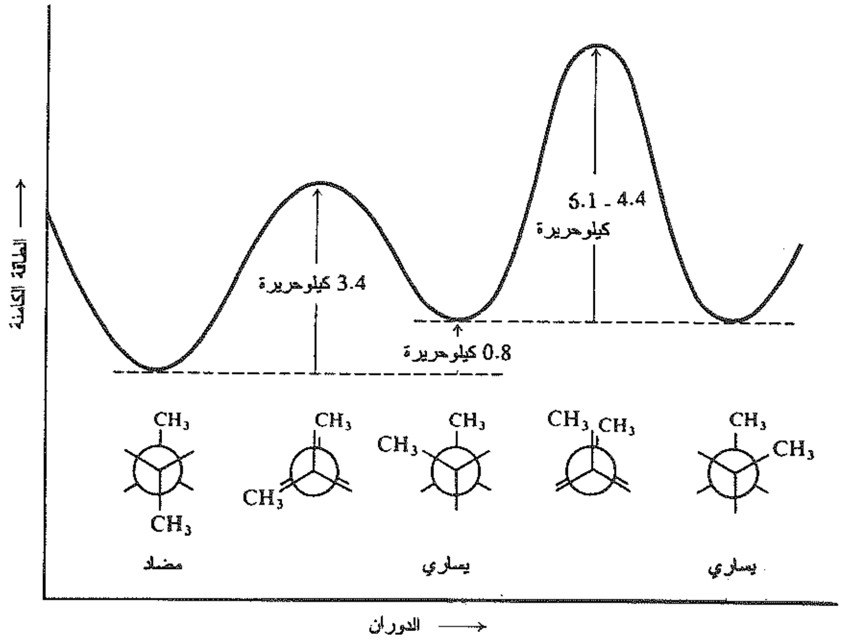


نظامي البوتان

يوجد التهايؤ المضاد (I) حيث تكون زمرتا المتيل أبعد ما يمكن عن بعضهما البعض (الزاوية ثنائية الوجه 180°).

ويوجد تهايؤان يساريان (II) و(III) حيث تكون الزاوية الثنائية الوجه بين زمرتين المتيل فقط (60°).

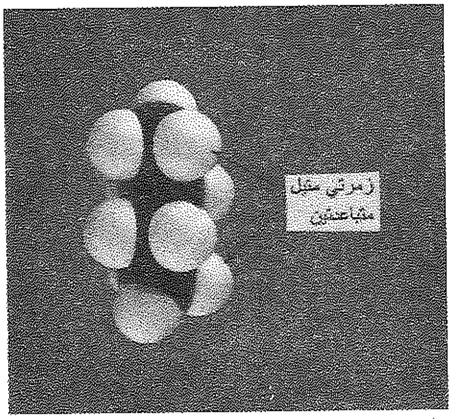
(التهايؤان II وIII هما خيالان في المرآة، وهما في سوية الاستقرار نفسها. ومع ذلك، فهما مختلفان. اصنع نماذج واقنع نفسك أن الأمر كذلك).



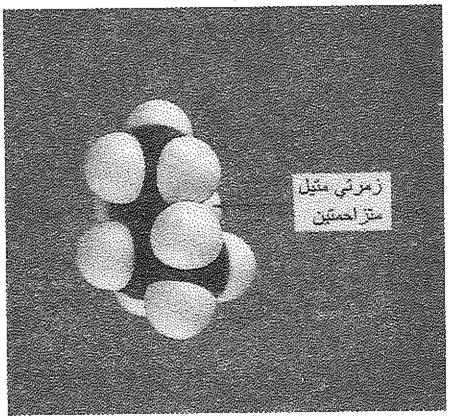
الشكل 8.3 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء الدوران حول الرابطة C(2)–C(3) في نظامي البوتان

وقد وجد أن التهايؤ المضاد أكثر استقراراً من اليساري بطاقة قدرها 0.8 كيلو حريرية/مـول. وكلاهمـا متحـرر مـن الاجهاد الفتلي، لكن في التهايؤ اليساري تتزاحم زمرة متيل مع زمرة متيـل أخرى، أي أنهمـا أقرب إلى بعضهمـا مـن مجموع نصفي قطري فاندرفالس لهما، وفي شروط كهذه تكون قوى فاندرفالس قوى تدافع مما يدفع من طاقة التهـايؤ ونقول، عندها، بوجود «التدافع لفاندرفالس» (أو التدافـع الفراغـي) بيـن زمرتـي المتيـل، ويكـون الجـزيء عندئـذ أقـل استقراراً بسبب إجهاد فاندرفالس» (أو الإجهاد الفراغي).

يمكن أن يرى هذا الازدحام بوضوح تام في النماذج التالية (الشكل 9.3).



(أ)



(ب)

الشكل 9.3 : نماذج نظامي البوتان في (أ) التهايؤ المضاد و(ب) التهايؤ اليساري. لاحظ الازدحام بين زمرتي المتيل في (ب)

لا تؤثر قوى التدافع لفاندرفالس فقط في الاستقرار النسبي لمختلف التهايؤات المزيوحة، بل فـي ارتفاعـات حواجـز الطاقة بينها. ونصل إلى النهاية العظمى للطاقة عندما تتأرجح زمرتا المتيل، إحداهما خلف الأخرى ويكون حـاجز طاقـة الدوران في هذه الحالة بين الجميع، وهو يقدر بـ 4.4 ـ 6.1 كيلوحريرة/مول تقريباً.

ومع ذلك فإن حاجز الطاقة هذا منخفض وبدرجة كافية، بحيث أن الطاقة الناتجة عن الاصطدامـات بيـن الجزيئـات تؤدي إلى دوران سريع حتى في درجات الحرارة العادية، فيكون جزيء ما في تهايؤ يساري الآن ثم يصبح فـي اللحظـة التالية في التهايؤ المضاد.

سنعود إلى العلاقات بين التهايؤات، المماثلة لتهايؤات نظامي البوتان في الفقرة 20.4.

مسألة 3.3 تشير الحسابات والتجارب إلى أن الزاوية الثنائية الوجه بين زمرتي المتيل في التهـايؤ اليسـاري لنظـامي البوتان هي فعلاً أكبر نوعاً ما من (60°). كيف يمكنك تفسير ذلك؟

مسألة 4.3 خذ في حسبانك الدوران فقط حول الروابط الظاهرة في المركبات التالية، وارسم منحني الطاقـة بدلالـة الدوران بصورة مشابهة لما ورد في الشكل 8.3:

(أ) $(CH_3)_2CH–CH(CH_3)_2$؛ (ب) $(CH_3)_2CH–CH_2CH_3$؛ (جـ) $(CH_3)_3C–C(CH_3)_3$، (د) قـارن ارتفـاع حواجز الطاقة المختلفة مع بعضها ومع تلك التي في الشكل 8.3.

6.3 الألكانات العليا. السلاسل المماثلة Higher alkanes. The homologous series

إذا تفحصنا الصيغ الجزيئية للألكانات التي اعتمدناها فيما سبق، نجد أن البوتان يحوي كربوناً واحداً وهيدروجينين اثنين زيادة عن البروبان، الذي يحوي، بدوره، كربوناً واحداً وهيدروجينين زيادة عن الإيتان، وهكذا.

تسمى سلسلة المركبات التي يختلف فيها كل فرد عن الذي يليه، بمقدار ثابت بالسلسلة القرينة، وتسمى الأفراد التي تشكل السلسلة، «بالأقران».

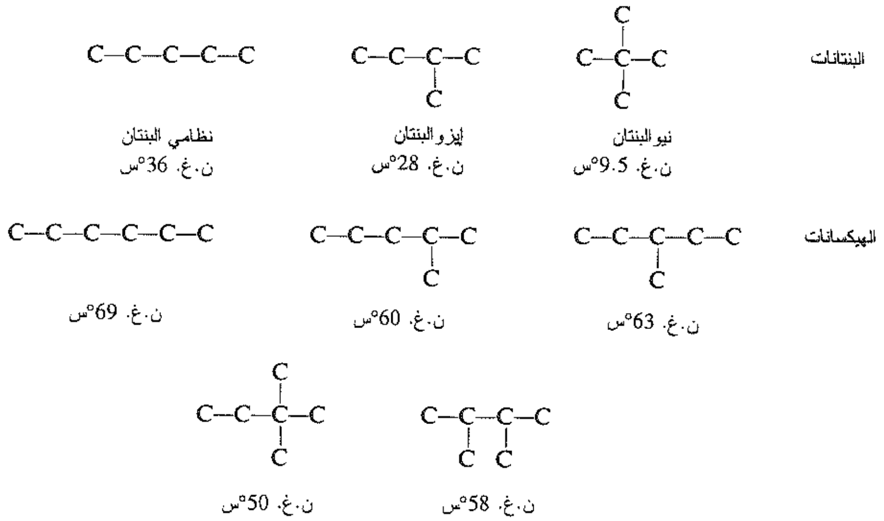
تشكل طائفة الألكانات مثل هذه السلسلة القرينة يكون الفرق بين أفرادها المتتالية ثابتاً وهو (CH_2). ونشير هنا أن عدد ذرات الهيدروجين، في كل فرد من هذه السلسلة (أو في كل ألكان) يزيد ذرتين على ضعف عدد ذرات الكربون فيه، وهكذا يمكن أن نكتب صيغةً عامةً لأفراد هذه السلسلة، (C_nH_{2n+2}). وسنرى لاحقاً، إن سلاسل قرينة أخرى تملك صيغاً عامةً مميزة. تحدد وفقاً لهذه الصيغة العامة، أن الألكان التالي، البنتان، يملك الصيغة (C_5H_{12})، يليه الهكسان (C_6H_{14})، والهبتان (C_7H_{16}) وهكذا...

يمكننا أن نتوقع؛ أن يزداد عدد الترتيبات المحتملة لهذه الذرات، بازدياد عدد هذه الأخيرة. وكلما صعدنا سلسلة الألكانات نجد أن هذا حقيقي:

يزداد عدد مماكبات الأقران المتتالية بسرعة مذهلة.

يوجد (3) مماكبات للبنتان و(5) للهكسان و(9) للهبتان و(75) للديكان (C10)؛ وكذلك يوجد (366319) مماكب للإيكوزان الذي يحوي جزيئه عشرين كربوناً.

فيما يلي نوضح الهياكل الكربونية للمماكبات المختلفة للبنتان والهكسان.



ومن المهم التدريب على رسم البنى المماكبة المختلفة الممكنة الموافقة لصيغة جزيئية واحدة. وسيكون استخدام النماذج الجزيئية مساعداً بشكل خاص، لأنه سيبين لنا أن عدداً من البنى التي قد تبدو مختلفة، هي في الواقع متطابقة، عند رسمها.

مسألة 5.3 ارسم البنى الموافقة لـ: (أ) المماكبات التسعة للهبتان (C_7H_{16})، (ب) المماكبات الثمانية لكلوريد البنتان ($C_5H_{11}Cl$)، (جـ) المماكبات التسعة لثنائي بروميد البوتان ($C_4H_8Br_2$).

7.3 التسمية Nomenclature

لقد رأينا أن الأسماء ميتان وإيتان وبروبان وبوتان وبنتان قد استخدمت لألكانات تحوي ذرة كربون واحدة واثنتين وثلاث وأربع وخمس بالترتيب.

يعطي الجدول (2.3) أسماء العديد من ألكانات أكبر.

وفيما عدا الأفراد الأربعة الأولى من الطائفة، فإن الاسم يشتق ببساطة من السابقة اليونانية (أو اللاتينية) التي تعبر عن العدد الخاص لذرات الكربون في الألكان؛ مثل بنتان من أجل خمس ذرات وهكسان من أجل ست، وهبتان من أجل سبع وأوكتان من أجل ثمان، وهكذا...

جدول 2.3 : أسماء الألكانات

CH_4	ميتان	C_9H_{20}	نونان
C_2H_6	إيتان	$C_{10}H_{22}$	ديكان
C_3H_8	بروبان	$C_{11}H_{24}$	أنديكان
C_4H_{10}	بوتان	$C_{12}H_{26}$	دوديكان
C_5H_{12}	بنتان	$C_{14}H_{30}$	ترا ديكان
C_6H_{14}	هكسان	$C_{16}H_{34}$	هكساديكان
C_7H_{16}	هبتان	$C_{18}H_{38}$	أوكتاديكان
C_8H_{18}	أوكتان	$C_{20}H_{42}$	إيكوزان

يجب أن نتذكر بالتأكيد أسماء الألكانات العشرة الأولى، على الأقل، إلى جانب هذا، تكون في الوقت نفسه قد تعلمت، أساسياً، أسماء العشرة الأولى من الألكنات، والألكينات، والأغوال،...الخ، طالما أن أسماء العديد من طوائف المركبات متعلقة ببعضها تعليقاً وثيقاً.

لنقارن، على سبيل المثال، أسماء البروبان والبروبن والبروبين الموافقة لوجود ثلاث ذرات كربون في الألكان والألكن والألكين.

لكن يستطيع كل ألكان تقريباً أن يملك عدداً من البنى المتماكبة، وهنا يجب أن يكون هناك اسم غير مبهم لكل من هذه المماكبات.

مُيِّزت هذه، في حالة البوتان والبنتان، باستخدام السابقة (prefix): نظامي البوتان و نظامي البنتان، وإيزو البوتان، وإيزو البنتان ثم نيوالبنتان. إلا أن هناك خمسة هكسانات وتسعة هبتانات و(75) ديكان وسيكون صعب التفريق، وحتى التذكر سيكون أصعب باستخدام سابقة لكلٍ منها، من الواضح إذن الحاجة إلى بعض الطرائق النظامية للتسمية.

وكلما تطورت الكيمياء العضوية، تقريباً؛ وتوالى تطوير كل طريقة، وجد أن النظام (الأسلوب) المستخدم غير كافٍ من أجل العدد المتنامي للمركبات العضوية المتزايدة التعقيد.

ولسوء حظنا، ربما، استمر وجود نظم (أساليب) متعددة في التداول. وحتى إذا أقنعنا أنفسنا باستخدام نظام واحد فقط، فإننا نبقى بحاجة لفهم الأسماء المستخدمة من قبل كيميائيين آخرين.

إلا أنه قبل فعل هذا، علينا، أولاً، تعلم أسماء بعض الزمر العضوية.

8.3 زمر الألكيل Alkyl groups

لقد وجدنا، في دراستنا للكيمياء العضوية أنـه مـن المفيـد أن يكـون هنـاك أسـماء بعـض مجموعـات الـذرات التـي تشكل، فقط، جزءاً من جزيء، وهي تبدو في أوقات كثيرة على شكل وحدة.

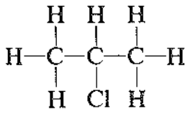
فمثلاً، تسمى NH_4^+، أمونيوم؛ NO_3^-، نترات؛ SO_3^{2-}، سولفيت؛ وهكذا.

وقد أعطيت أسماء، بأسلوب مشابه، لبعض الزمر التي تبدو على هيئة وحدات بنيويـة فـي الجزيئـات العضويـة. لقـد رأينا أن كلوريد الميتان، CH_3Cl، يعرف، كذلـك بكلوريـد المتيـل. تدعـى الزمـرة CH_3 بزمـرة المتيـل أينمـا ظهـرت، وبالطريقة نفسها يدعى CH_3Br بروميد المتيل وCH_3I يوديـد المتيـل؛ وCH_3OH كحـول المتيـل أو الكحـول المتيلـي. وبأسلوب مشابه، تدعى الزمرة C_2H_5 (إتيل) وC_3H_7 (بروبيل) وC_4H_9 بوتيل وهكذا.

سميت هذه الزمرة، ببساطة، بإسقاط الوسمة (ان) من اسم الألكان الموافق ثم إبدالها بالوسـمة (يـل). تعـرف هـذه الزمر، جميعاً، باسم زمرة ألكيل.

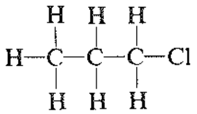
وتكون الصيغة العامة لزمرة الألكيل C_nH_{2n+1}، طالما أنها تحوي هيدورجيناً أقل مما في الألكان الوالد C_nH_{2n+2}.

نركز اهتمامنا ثانية على مسألة التماكب في الزمرة الألكيلية. يوجد فقط، كلوريد متيل واحد أو كلوريد إتيل واحـد وشكل موافق لزمرة متيل واحدة فقط أو زمرة إتيل واحدة. غير أننا نستطيع أن نرى وجود مركبين لكلوريد البروبيل (I) و(II)، وعليه يجب أن يكون هناك زمرتا بروبيل. تحوي هاتان الزمرتان كلاهما سلسلة البروبان لكنهما تختلفان حسب موقع ارتباط الكلور، وتسميان (نظامي البروبيل) وإيزو البروبيل.



II

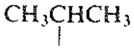
كلوريد إيزوالبروبيل



I

كلوريد نظامي البروبيل

ونستطيع تمييز المشتقين بالأسماء؛ كلوريد نظامي الـبروبيل، وإيـزو الـبروبيل؛ ونمـيز بالأسـلوب نفسـه المشـتقات البرومية، واليودية والكحولية.



إيزو البروبيل

$CH_3CH_2CH_2—$

نظامي البروبيل

وجدنا أن هنالك أربع زمر بوتيل، اثنتان تتولدان مـن السلسـلة غير المتفرعـة نظـامي البوتـان، واثنتـان تتولـدان مـن السلسلة المتفرعة، إيزو البوتان. وقد أدى هذا إلى الوسمات؛ نظامي وثانوي وإيزو وثالثي.

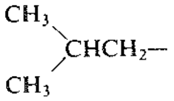
كما هو موضح في الأسفل. ومرة ثانية يتعلق الفرق بين نظامي البوتيـل وثـانوي البوتيـل وبيـن إيـزو البوتيـل وثـالثي البوتيل بنقطة اتصال الزمرة الألكيلية ببقية الجزيء.

$CH_3CH_2CH_2CH_2-$

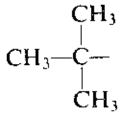
نظامي البوتيل

$CH_3CH_2\underset{|}{C}HCH_3$

ثانوي البوتيل



إيزو البوتيل



ثالثي البوتيل

وبعد البوتيل يصبح تمييز الزمر المتماكبة المتولدة من كل ألكان، بسابقة، أمر غير عملـي بسـبب أعدادهـا الكبـيرة. وبالرغم من محدودية هذا النظام فإنه مفيد جداً من أجل الزمر الصغيرة الواسـعة الاسـتخدام؛ وهكـذا، علـى الطـالب أن يتذكر هذه الأسماء ويتعلم معرفة هذه الزمر بمجرد لحظها، مهما يكن اسلوب عرضها.

ومهما يكن كبر الزمرة المعنية، فمـن الممكـن تمـييز أحـد ترتيباتهـا العديـدة المحتملـة، باستخدام هـذا الأسـلوب البسيط.

تستخدم السابقة (نظامي) لوسم أي زمرة ألكيلية تشكل فيها جميع ذرات الكربون سلسلة وحيـدة مسـتمرة وتكـون نقطة الاتصال فيها ذرة الكربون الطرفية نذكر على سبيل المثال:

$CH_3(CH_2)_4CH_2Cl$

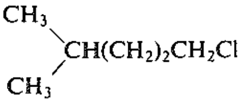
كلوريد نظامي الهكسيل

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$

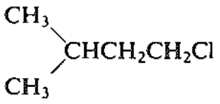
كلوريد نظامي البنتيل

تستخدم السابقة (إيزو-) لتمييز أي زمرة ألكيل (ذات ست ذرات كربونية أو أقل) تملك كربوناً واحداً متفرعـاً مـن الكربون التالي للكربون الطرفي للسلسلة، وتكون نقطة الاتصال في النهاية المعاكسة من السلسلة.

وفيما يلي مثال على ذلك:



كلوريد إيزو الهيكسيل



كلوريد إيزو البنتيل

لا تطبق هذه التسمية إذا تشكل تفرع في أي نقطة أخرى، أو إذا كانت نقطة الاتصال في أي موقع آخر.

تعلمنا الآن أسماء بعض زمر الألكيل، دعونا نعود إلى المسألة الأساسية وهي تسمية الألكانات.

9.3 الأسماء المشتركة للألكانات Common names of alkanes

رأينا سابقاً أن السـوابق (نظـامي وإيـزو ونيـو) ملائمـة لتفريـق مختلـف البوتانـات والبنتانـات، ولكـن يصبـح العـدد المطلوب من السوابق من أجل الألكانات التالية غير معقول ومع ذلك استمر استخدام السابقة (ن أو نظـامي) مـن أجـل أي ألكان، مهما بلغ من الكبر، تشكل فيه جميع ذرات الكربون سلسلة مستمرة غير متفرعة.

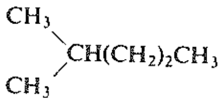
$CH_3(CH_2)_4CH_3$

نظامي الهكسان

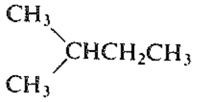
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

نظامي البنتان

يعرف إيزو الألكان بأنه كل مركب يتألف من ست ذرات كربون أو أقل وتشكل فيه جميع ذرات الكربون، عدا واحدة سلسلة مستمرة ويتصل فيها كربون واحد بذرة الكربون ما قبل الأخيرة في السلسلة:



ايزو الهكسان



ايزو البنتان

نستخدم في تسمية أي من الألكانات الأخرى العليا، طريقة IUPAC، الموضحة في الفقرة التالية.
(يكون من المناسب أحياناً تسمية الألكانات على أنها مشتقات من الميتان؛ (انظر، مثلاً، I في الفقرة 13.4).

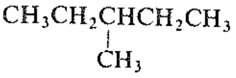
10.3 تسمية الألكانات وفق IUPAC   IUPAC names of alkanes

لايجاد نظام للتسمية يمكن استخدامه حتى من أجل أكثر المركبات تعقيداً، فقد جرت مقابلات مختلفة واجتماعات بشكل دوري منذ (1892) وشارك فيها كيميائيو العالم ويُعرف هذا النظام في صيغته الراهنة باسم نظام IUPAC، (الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقات)

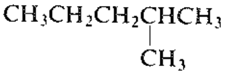
وطالما أن هذا النظام Internationl Union of Pure and Applied Chemistry يطبق على جميع أصناف المركبات العضوية، فسوف ندرسه مع بعض التفصيل، مطبقين ذلك على الألكانات.

وفيما يلي أهم قواعد التسمية وفق IUPAC:

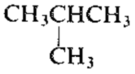
1. تُختار السلسلة المستمرة الأطول، أساساً لبنية المركب ثم ينظر إلى المركب على أنه مشتق من هذه البنية بإبدال زمر الألكيل المختلفة بذرات الهيدروجين. يمكن النظر إلى الإيزوبوتان (I) على أنه مشتق من البروبان نتيجة إحلال زمرة متيل مكان ذرة هيدروجين، وهكذا يمكن تسميته «متيل البروبان».



III
3 ـ متيل البنتان



II
2 ـ متيل البنتان

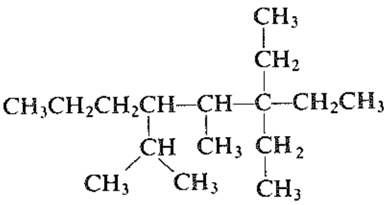


I
متيل البروبان
(إيزو البوتان)

2. إذا اقتضت الضرورة كما في حالة مماكبات البنتان (II و III) فإنه يشار برقم إلى الكربون الذي تتصل به زمرة الألكيل.

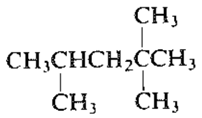
3. ترقم السلسلة الأساسية بحيث تكون الأرقام أصغر ما يمكن وهكذا يسمى (II) 2–متيل البنتان بدلاً من 4–متيل البنتان.

4. إذا تكرر وجود زمرة الألكيل نفسها أكثر من مرة، بوصفها سلاسل جانبية فإنه يشار إليها بالسوابق ثنائي وثلاثي ورباعي،...الخ، لإظهار عدد زمر الألكيل المرتبطة ويشار، بأرقام مختلفة، إلى مواقع هذه الزمر، كما في تسمية المركب 2،2،4–ثلاثي متيل البنتان (IV).



V

3،3 - ثنائي إتيل –5– إيزوبروبيل –4– متيل الأوكتان

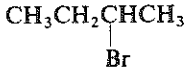


IV

4،2،2– ثلاثي متيل البنتان

5. عند وجود زمر ألكيلية مختلفة ومتعددة متصلة بالسلسلة الوالدة، فإنها ترتب في التسمية حسب التسلسل الهجائي؛ كما هي الحال في 3،3–ثنائي إتيل–5– إيزو بروبيل–4–متيل الأوكتان (V). (نشير إلى أن إيزوبروبيل تأتي قبل متيل. بينما تأتي ثنائي متيل بعد إتيل أو ثنائي إتيل) حيث أن الترتيب الأبجدي ينطبق على الوسمات ثنائي وثلاثي...الخ).

توجد قواعد إضافية واستعمالات مقنعة في تسمية الألكانات شديدة التعقيد، إلا أن القواعد الخمس السابقة تكفي لتسمية المركبات التي يمكن أن نصادفها. تسمى هاليدات الألكيل التي تصادف غالباً، في كيمياء الألكانات، بوصفها هالوجينات الألكيل؛ وهذا يعني أن يعامل الهالوجين، ببساطة على أنه سلسلة جانبية. نسمي، أولاً، الألكان كما لو أن الهالوجين غير موجود ثم نسبقه بالسوابق فلورو أو كلورو أو برومو أو يودو مع أي أرقام أو سوابق ضرورية.



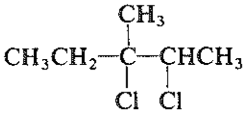
2 - برومو البوتان

$CH_3CH_2CH_2Br$

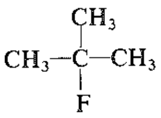
1 - برومو البروبان

CH_3CH_2Cl

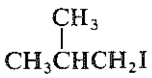
1 - كلوروالإيتان



3،2– ثنائي كلورو –3– متيل البنتان



2–فلورو –2– متيل البروبان



1– يودو –2– متيل البروبان

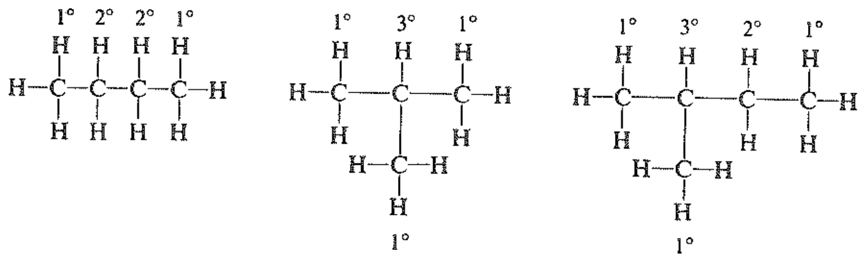
مسألة 6.3 أعط التسميات الموافقة حسب IUPAC لـ: (أ) مماكبات الهكسان المبينة في الفقرة 6.3. (ب) مماكبات الهبتان التسعة (انظر المسألة 5.3).

مسألة 7.3 أعط التسميات الموافقة حسب IUPAC لـ: (أ) المماكبات الثمانية لكلورو البنتان. (ب) المماكبات التسعة لثنائي برومو البوتان (انظر المسألة 5.3).

11.3 أصناف ذرات الكربون وذرات الهيدروجين

Classes of carbon atoms and hydrogen atoms

لقد وجد من المفيد جداً، تصنيف كل ذرة كربون في الألكان، حسب عدد ذرات الكربون الأخرى المرتبطة معها: الكربون الأولي (1°) وهو ذرة كربون ترتبط بذرة كربون واحدة فقط؛ والكربون الثانوي (2°) وهو ذرة كربون ترتبط بذرتي كربون أخريين؛ أما الكربون الثالثي (3°)، فهو ذرة الكربون التي ترتبط بثلاث ذرات كربون أخرى وفيما يلي أمثلة توضح ذلك:



تصنف كل ذرة هيدروجين بشكل مشابه بحيث تصنف إلى أولية، أو ثانويـة، أو ثالثيـة، حسب ذرة الكربـون التي ترتبط بها.

سوف نستعمل هذه التصنيفات عند دراستنا للتفاعليات النسبية لمختلف أقسام جزيء الألكان.

12.3 الخواص الفيزيائية Physical properties

تتعلق الخواص الفيزيائية للألكانات، التي تلي الميثان، ببنيـة الألكـان. ترتبـط الـذرات فـي جـزيء الألكـان بروابـط مشتركة فإما أن تصل هذه الروابط ذرتين من النوع نفسه وعليه فهي لاقطبية، أو أن تصل ذرتين تختلفـان عـن بعضهمـا قليلاً جداً بالكهرسلبية، وعليه فهي قليلة القطبية. زد على ذلك، أن هذه الروابط تكون موجهة بشكل متناظر جداً، الأمر الذي يؤدي إلى ميل هذه القطبيات الرابطية إلى إفناء بعضها بعضاً. والنتيجة هي أن جزيء الألكان إما أن يكون ضعيـف القطبية جداً أو أن يكون لا قطبياً.

رأينا (فقرة 19.1) أن القوى التي تمسك الجزيئات اللاقطبية إلى بعضها بعضاً (قوى فاندرفالس) تكون ضعيفة وذات تأثير قصير المدى جداً؛ وهي تعمل فقط بين أجزاء من الجزيئات المختلفة، التي تكون في تمـاس قريـب معهـا أي بيـن سطوح الجزيئات. لذلك يمكننا أن نتوقع داخل الطائفة الواحدة أن تكون القوى بين الجزيئـات الكبيرة ذات السـطوح الكبيرة هي الأقوى.

يتضمن الجدول 3.3 بعض الثوابت الفيزيائية لعدد من الألكانات. ونستطيع أن نرى أن نقاط الغليان والانصهار تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون.

تتطلب عملية الغليان أو الانصهار، التغلب على القوى ما بين الجزيئية في سـائل أو صلـب وتـزداد نقـاط الغليـان أو الانصهار لأن القوى ما بين الجزيئية هذه تزداد كلما أصبحت الجزيئات المعنية أكبر.

تزداد نقطة الغليان، ما عدا ما يتعلق بالألكانات الصغيرة جداً، من 20°س إلى 30°س من أجل كل كربـون يضـاف إلى السلسلة وسوف نرى أن هذه الزيادة (20°س - 30°س) لكل كربون، لا تخص الألكانات فقط، بل كلاً من سلاسـل الأقران التي سندرسها أيضاً.

ليست الزيادة في نقطة الانصهار منتظمة تماماً لأن القوى ما بين الجزيئية في البلورة لا تتعلق فقط بحجم الجزيئات، بل بكيفية انتظامها في الشبكة البلورية أيضاً.

إن الألكانات الأربعـة الأولـى غـازات، ونتيجـة لارتفـاع نقطـة الغليـان والانصهـار بازديـاد طـول السلسـلة، تكـون الألكانات الثلاثة عشر التالية ($C_{17} - C_5$) سوائل، أما الألكانات التي تحوي (18) كربون أو أكثر فتكون صلبة.

مسألة 8.3 ارسم مستخدماً معطيات الجدول 3.3 خطاً بيانياً لـ: (أ) نقاط غليـان الألكانـات النظاميـة بدلالـة عـدد ذرات الكربون. (ب) نقاط الانصهار بدلالة عدد ذرات الكربون. (جـ) الكثافة بدلالة عدد ذرات الكربون.

الجدول 3.3 : الألكانات

الاسم	الصيغة	ن.ا °س	ن.غ °س	الكثافة النسبية (عند 20°س)
ميثان	CH_4	183-	162-	
إيثان	CH_3CH_3	172-	88.5-	
بروبان	$CH_3CH_2CH_3$	187-	42-	
نظامي البوتان	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	138-	0	
نظامي البنتان	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	130-	36	0.626
نظامي الهكسان	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	95-	69	0.659
نظامي الهبتان	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	90.5-	98	0.684
نظامي الأوكتان	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	57-	126	0.703
نظامي النونان	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	54-	151	0.718
نظامي الديكان	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	30-	174	0.730
نظامي الأنديكان	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	26-	196	0.740
نظامي الدوديكان	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	01-	216	0.749
نظامي التري ديكان	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	6-	234	0.757
نظامي التتراديكان	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	5.5	252	0.764
نظامي البنتاديكان	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	10	266	0.769
نظامي الهكساديكان	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	18	280	0.775
نظامي الهبتاديكان	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	22	292	
نظامي الأوكتاديكان	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	28	308	
نظامي النوناديكان	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$	32	320	
نظامي الإيكوزان	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$	36		
إيزو البوتان	$(CH_3)_2CHCH_3$	159-	12-	
إيزو البنتان	$(CH_3)_3CHCH_2CH_3$	160-	28	0.620
نيو البنتان	$(CH_3)_4C$	17-	9.5	
إيزو الهكسان	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$	154-	60	0.654
3-متيل البنتان	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	118-	63	0.676
2،2-ثنائي متيل البنتان	$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	98-	50	0.649
2،3-ثنائي متيل البنتان	$(CH_3)_3CHCH(CH_3)_2$	129-	58	0.668

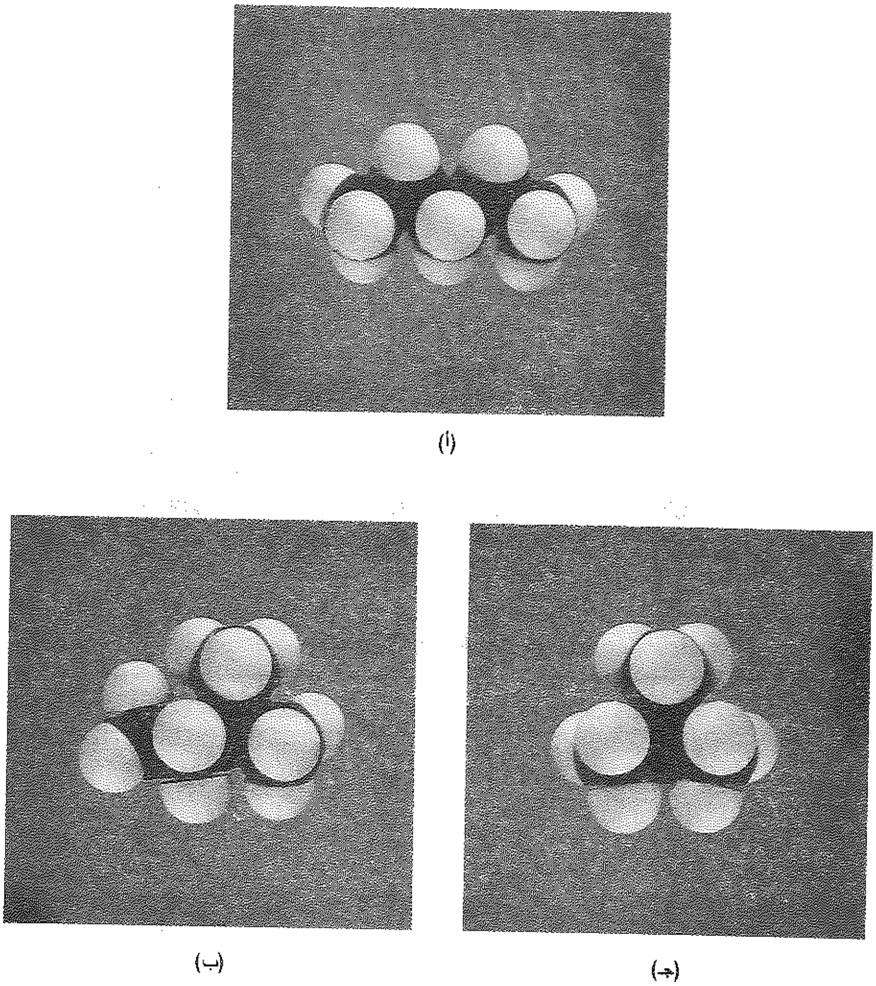
توجد اختلافات صغيرة نوعاً ما في نقاط غليان الألكانات التي لها العدد نفسه من ذرات الكربون إلا أن لها بُنى مختلفة. أعطيت نقاط غليان مماكبات البوتان والبنتان والهكسان في الفقرتين (4.3 ـ 6.3). نلاحظ من ذلك أنه في كل حالة تكون نقطة غليان المماكب ذي السلسلة المتفرعة، أدنى من تلك التي للمماكب ذي السلسلة غير المتفرعة، وهكذا كلما ازداد عدد الفروع كلما انخفضت نقطة الغليان. وعليه، تكون نقطة غليان نظامي البوتان 0°س، وتكون 12°س لإيزو البوتان و 36°س لنظامي البنتان و 28°س لإيزو البنتان مع تفرع واحد، و 9.5°س لنيوالبنتان مع تفرعين.

وقد لوحظ تأثير التفرع هذا على نقاط الغليان في جميع طوائف المركبات العضوية. يمكن فهم خفض التفرع لنقطة الغليان كما يلي: يميل شكل الجزيء بالتفرع إلى الاقتراب من شكل الكرة؛ وعندما يحدث هذا تتناقص مساحة السطح مما يؤدي إلى جعل القوى ما بين الجزيئات أضعف ويصبح التغلب عليها ممكن في درجات حرارة أقل (الفقرة 20.1).

قارن أشكال مماكبات البنتان، مثلاً، كما هي مبينة في الشكل 10.3. وبالتوافق مع قاعدة «البصمة»: «الشبيه يذيب شبيهه» فإن الألكانات تذوب في مذيبات لاقطبية مثل البنزين والإيتر والكلوروفورم ولا تذوب في الماء أو في مُحِلات أخرى أكثر قطبية. وبالمثل لدى اعتبار الألكانات بمثابة مذيبات، تذيب المركبات ذات القطبية المنخفضة ولا تذيب المركبات ذات القطبية العالية.

تزداد الكثافة النسبية مع حجم الألكان، إلا أنها تميل إلى الاستواء عند قيمة للكثافة تساوي (0.8)؛ وهكذا تكون جميع الألكانات أقل كثافة من الماء.

وليس مستغرباً أن تكون جميع المركبات العضوية، تقريباً، أقل كثافة من الماء، طالما أنها تحوي الكربون والهيدروجين، بشكلٍ رئيسي. وعموماً لكي يكون مركب ما أكثف من الماء، عليه أن يحوي ذرة ثقيلة كالبروم أو اليود، أو عدداً من الذرات مثل الكلور.



الشكل 10.3 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: تأثير التفرع. مماكبات البنتان: (أ) نظامي البنتان، نقطة الغليان 36°س، (ب) إيزو البنتان، نقطة الغليان 28°س، (جـ) نيو البنتان، نقطة الغليان 9.5°س. إن نيو البنتان هو الأكثر تفرعاً والأكثر كروية، تقريباً، وهو يملك مساحة السطح الأصغرية؛ وتكون القوى ما بين الجزيئية أضعف، ولذلك يغلي في الدرجة الأخفض.

13.3 المصدر الصناعي Industrial source

يعد النفط المصدر الأساسي للألكانات، وكذلك الغاز الطبيعي المرافق.

لقد حول التحلل والضغط الجيولوجي، لملايين السنين، المركبات العضوية المعقدة، التي كانت تشكل النباتات والحيوانات، إلى مزيج من الألكانات يتراوح عدد ذرات الكربون فيها من ذرة واحدة إلى 30 أو 40 ذرة كربون.

وقد تكون مع الألكانات وبخاصة في نفط كاليفورنيا ألكانات حلقية (الفصل 13) والمعروفة في الصناعة باسم «النفتينات».

ويعد الفحم الحجري المصدر الثاني الهام للألكانات، وقد طورت طرائق لتحويل الفحم الحجري، عبر الهدرجة، إلى غازولين وفيول، وإلى غاز اصطناعي لتعويض النقص في إمدادات الغاز.

يحوي الغاز الطبيعي، الألكانات الأكثر تطايراً فقط، أي تلك التي لها الوزن الجزيئي الأخفض؛ فهو يتكون بصورة رئيسة من الميتان وكمية أقل من الإيتان والبروبان وألكانات عليا نذكر على سبيل المثال أن عينة مأخوذة من الخط المغذي من عدد من آبار «بنسلفانيا» تحوي الميتان والإيتان والبروبان وفق النسب (1:2:12) مع كمية من ألكانات عليا لا تتجاوز نسبتها 3% من المحتوى الكلي.

يفصل الجزء بروبان ـ بوتان، عن المكونات الأخرى بالإسالة، ويضغط في اسطوانات ثم يباع في أماكن لا تصل إمدادات (خدمات) الغاز إليها.

تفصل مختلف مكونات النفط، عن بعضها بعضاً، بالتقطير، وهي مرتبة في الجدول 4.3؛ وبسبب العلاقة بين نقطة الغليان والوزن الجزيئي يكون الفصل غير منتظم طبقاً لعدد ذرات الكربون.

ويكون كل جزء (قطفة) عبارة عن مزيج معقد يحوي ألكانات أعداد ذرات الكربون فيها مختلف ويتراوح في مجال واسع، كما أن كل ألكان يتألف من عدد من المماكبات.

ويستعمل كل جزء، بشكل رئيسي، حسب تطايره أو لزوجته، وقليلاً ما نهتم بكونه مزيجاً معقداً أو مركباً وحيداً نقياً (من الغازولين، سنرى في الفقرة 30.3 أن بنى المكونات تكون ذات أهمية عالية).

الجدول 4.3 : مكونات البترول

الجزء	درجة حرارة التقطير، °س	عدد ذرات الكربون
الغاز	أقل من 20°س	$C_4 - C_1$
إيتر البترول	20 - 60°س	$C_6 - C_5$
اللغروئين (النفتا الخفيف)	60 - 100°س	$C_7 - C_6$
الغازولين الطبيعي	40 - 205°س	$C_{10} - C_5$ والألكانات الحلقية
الكيروسين	175 - 325°س	$C_{18} - C_{12}$ والعطريات
زيت الغاز (المازوت)	فوق 275°س	C_{12} وما فوق
زيت التزليق	سوائل غير طياره	من المحتمل سلاسل طويلة مرتبطة إلى بنى حلقية
الاسفلت أو فحم البترول	مواد صلبة غير طيارة	بنى متعددة الحلقات

استعمال الفيول هو الاستعمال الرئيس من بين جميع استعمالات الأجزاء غير الطيارة. ويستعمل الجزء الغـازي كمـا في حالة الغاز الطبيعي بشكل رئيس في الاحتراق ويستعمل الغازولين في الاحتراق الداخلي في المحركات التي تتطلـب سائلاً ذات تطاير لطيف ويستخدم الكيروسين في الشاحنات ومحركات الطـائرات النفاثـة، بينمـا يسـتخدم زيـت الغـاز (المازوت) (gas oil) في محركات الديزل. وكذلك يستخدم الكيروسين زيت الغاز (المازوت) في التدفئة، ويعرف هذا الأخير باسم زيت الأفران.

ويحوي زيت التزليق وبخاصة المستحضر من خـام بنسلفانيا، غالبـاً، كميـات كبـيرة نسـبياً فـي الألكانـات طويلـة السلسلة $C_{34} - C_{20}$. وإذا بقيت هذه الألكانات مع الزيت فإنها يمكـن أن تتبلـور علـى شـكل مـواد صلبـة شـمعية فـي خطوط نقل الزيت، أثناء الطقس البارد. ولمنع حدوث ذلك، يبرد الزيت ويفصل الشمع المترسب بالترشيح.

ويباع هذا بعد التنقية بوصفه شمع بـارافين صلـب (نقطـة انصهـاره 50 ــ 55°س) أو يسـتخدم فـي «جِـلْ البـترول petrolium jelly» (الفازلين). يستخدم الاسفلت في طلاء السـطوح ورصـف الطـرق. ويتـألف الفحـم (الكـوك) الـذي يحصل عليه من الزيت الخام بارافيني القاعدة من هيدروكربونات تملك نسبة كربون/هيدروجين عالية، ويستعمل وقوداً أو في صناعة الأقطاب الكربونية للصناعة الالكتروكيميائية.

يعد إيتر البترول والليغروئين مذيبات مفيدة للعديد من المواد العضوية ذات القطبية المنخفضة.

بالإضافة لاسـتعمالاتها الموصوفـة سـابقاً، فـإن بعـض القطفـات النفطيـة تحـول إلـى أنـواع أخـرى مـن المركبـات الكيميائية.

يؤدي التماكب الحفزي إلى تحول الألكانات غير المتفرعة إلى ألكانات متفرعـة. وتـؤدي عمليـة التكسـير (الفقـرة 32.3) إلى تحويل الألكانات العليا إلى ألكانات أصغر وألكنات، وهكذا يـزداد مـردود الغـازولين؛ ويمكـن استخدامها، حتى في انتاج الغاز الطبيعي. زد على ذلك أن الألكنـات المتشـكلة هنـا تكـوّن المـواد الخـام الأكـثر أهميـة لاصطنـاع مركبات عضويـة بكميـات كبـيرة. وتـؤدي طريقـة الإصـلاح الحفـزي (الفقـرة 5.16) إلـى تحويـل الألكانـات وحلقـي الألكانات إلى هيدروكبرونات عطرية ويوفر المادة الخام الرئيسة لتركيب صنف آخر واسع للمركبات العضوية.

14.3 المصدر الصناعي مقابل التحضير المخبري

Industrial source vs. laboratory preparation

سوف نقسم، بشكل عام، طرائق الحصول على أي نوع من المركبات العضوية الخاصة إلى صنفين: مصدر صناعي وتحضير مخبري. يجب علينا أن نقارن الصنفين بالطريقة التالية، مع ذلك يجب الاقتناع بوجود العديد من الاسـتثناءات لهذا التعميم.

يجب أن يؤدي المصدر الصناعي إلى تشكيل كميات كبيرة من المادة المرغوبة وبكلفة أقل ما يمكن. بينمـا يمكـن أن تتطلب التحضيرات المخبرية إنتاج بضع مئات من الغرامات، أو حتى بضع غرامات؛ وتكون الكلفـة أقـل أهميـة مـن الوقت المطلوب.

فمن أجل الأهـداف الصناعيـة، يكفـي أن يكـون المزيـج ذا نقـاوة تقـارن بنقـاوة المركـب النقـي؛ وحتـى إذا كـان المطلوب مركب واحد، فإن فصله من مزيج وخاصة عندما تكون المكونـات الأخرى قابلة للتسـوق يجـب أن يكـون اقتصادياً.

يرغب الكيميائي في المختبر غالباً الحصول على مركب وحيد نقي. ويؤدي فصل مركب وحيد من مزيج من المواد ذات الصلة إلى إضاعة الكثير من الوقت، وكثيراً ما يؤدي إلى مادة ليست بالنقـاوة المرغوبـة. زد علـى ذلـك أن المـادة الأولية لعملية تحضير خاصة، يمكن أن تكون المنتج الذي حصـل عليه بصعوبـة مـن تحضيـرات سـابقة، أو حتـى مـن سلسلة من العمليات السابقة، ومن ثم يقوم المرء بتحويله كلياً، ما أمكن، إلى المركب المرغوب.

وعلى المستوى الصناعي، إذا لم يكن بالإمكان عزل مركب ما من مادة متوافرة في الطبيعة، فإنه يحضر مع عدد من المركبات ذات الصلة عبر تفاعلات قليلة الكلفة. أما في المختبر، فينتقى التفاعل الذي يؤدي إلى مركب وحيد بمـردود عالٍ حيثما أمكن ذلك.

أمرٌ يستحق الاهتمام أن نعمل في الصناعة مراراً خارج الخطة ونصمم أجهـزة يمكـن أن تسـتخدم لتحضيـر مركـب واحد فقط من الطائفة الكيميائية.

أما في المختبر، فإن الكيميائي نادراً ما يهتم في تحضير المركب نفسه مراراً وتكـراراً، وعليـه أن يستخدم أسـاليب قابلة للتطبيق على العديد أو على جميع أفراد طائفة خاصة.

يتركز اهتمامنا، في دراستنا للكيمياء العضوية، على التحضيرات المخبرية المتقنة أكثر من تركيزنا على دراسة طرائق صناعية محددة. يمكننا ونحن ندرك ذلك أن نستعمل أمثلة على ذلك تحضير مركبات لا يمكن تحضيرها فعلاً بالطريقة المطروحة وذلك بغية التبسيط.

يمكننا أن نناقش تحضير الإيتان بوساطة هدرجة الإيتيلين، حتى مع أنه يمكننا شراء كل الإيتـان الـذي نحتاجـه مـن صناعة النفط.

غير أنه عندما نعلم كيفية تحويل الإيتيلين إلى إيتان، فإننـا نعلـم كذلـك، إذا اقتضـت الضـرورة تحويـل 2-متيـل-1-الهكسن، إلى 2-متيل الهكسان، أو الكوليسترول إلى كوليستانول، أو كيفية تحويل زيت بذور القطن إلـى سـمن نبـاتي (مارغرين).

15.3 التحضير Preparation

يمكن الحصول على الألكانات الأصغر، من الميتان وحتى نظامي البنتـان وإيـزو البنتـان، بشـكل نقـي، مـن التقطيـر التجزيئي للنفط أو الغاز الطبيعي علماً بأن نيو البنتان لا يتشكل طبيعياً. يغدو عدد المماكبات كبيراً، لكـل الأقـران التـي تلي البنتان، وتغدو الفروقات في نقاط الغليان صغيرة جداً بحيث يصبح، من الصعوبة عـزل مركـب مفـرد نقـي ولذلـك يجب تحضير هذه الألكانات بإحدى الطرق الموصوفة فيما يلي.

يستعمل في بعض هذه المعادلات الرمز (R) لتمثيل أي زمرة ألكيل. يساعد هذا الأسـلوب فـي اختصـار التفـاعلات التي هي من نوعية واحدة ضمن الطائفة بأكلمها، وبالتأكيد على التشابه الأساسي بين مختلف الأفراد.

يجب علينا، مع ذلك، عند كتابة هذه المعادلات المعممة، ألا ننسى نقطة هامة أنه يمكن أن يكون لمعادلة تتضمن RCl (وتمثل تفاعلاً معيناً) معنى فقط عندما يُجرى التفاعل في المختبر مستخدمين مركباً حقيقياً مثل كلوريد الميتل أو كلوريد ثالثي البوتيل، وعلى الرغم من أن هذا نوعي لهاليدات الألكيل، فإن تفاعلاً يمكن أن يختلف عن آخر اختلافاً واسعاً في السرعة أو المردود تبعاً لزمرة الألكيل المعنية فعلاً. ويمكن أن نستخدم شروطاً تفاعلية مختلفة تماماً من أجل كلوريد الميتل كما هي من أجل كلوريد ثالثي البوتيل؛ وفي حالة حدية، يمكن لتفاعل أن يجري بشكل حسنٍ من أجل كلوريد المتيل، أن يجري ببطء شديد. (وأن يؤدي إلى العديد من المنتجات الجانبية) بحيث يغدو عديم النفع، من أجل كلوريد ثالثي البوتيل.

تحضير الألكانـات

1. هدرجة الألكنات. نوقشت في الفقرة 3.9.

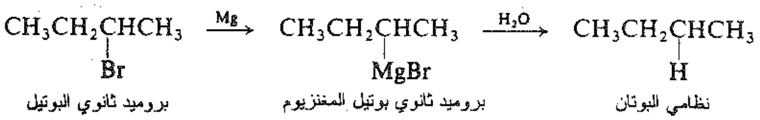
$$\underset{\text{ألكن}}{C_nH_{2n}} \xrightarrow{H_2 + Pt, Pd, Ni} \underset{\text{ألكان}}{C_nH_{2n+2}}$$

2. إرجاع هاليدات الألكيل.

(أ) حلمهة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرة 16.3.

$$R{-}X + Mg \longrightarrow \underset{\text{كاشف غرينيار}}{R{-}MgX} \xrightarrow{H_2O} R{-}H$$

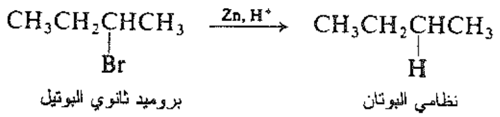
مثال:



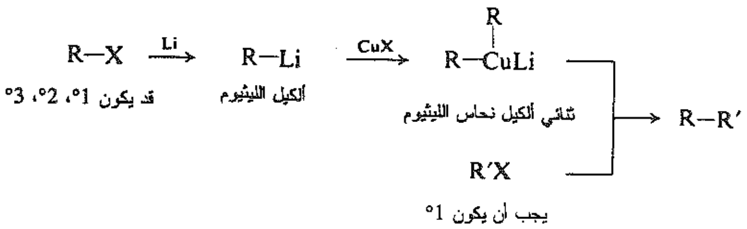
(ب) الإرجاع بمعدن وحمض. نوقش في الفقرة 15.3.

$$R{-}X + Zn + H^+ \longrightarrow R{-}H + Zn^{2+} + X^-$$

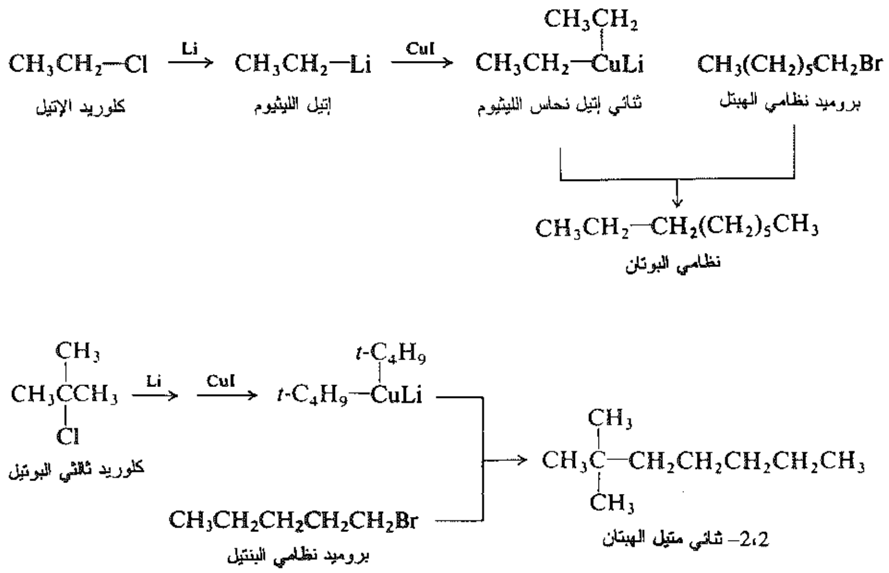
مثال:



3. تزاوج هاليدات الألكيل مع مركبات عضوية معدنية. نوقشت في الفقرة 17.3.



مثال:



تعد هدرجة الألكنات الطريقة الأكثر أهمية من بين هذه الطرائق. عندما ترج كمية من ألكن، بحضورة كمية صغيرة من حفاز، في أنبوب، تحت ضغط خفيف من الهيدروجين، فإن الألكن يتحول بلطف إلى ألكان له نفس الهيكل الكربوني، وبمردود كمي. الطريقة محددة فقط بإمكانية توفر الألكن المناسب.

وهذا ليس تحديداً جدياً تماماً؛ كما سنرى في الفقرة (12.8)، إذ يمكن أن تحضر الألكنات مباشرة من الأغوال بشكل رئيس، التي يمكن بدورها أن تحضر مباشرة (الفقرة 10.6) بأشكال وحجوم واسعة الاختلاف.

تتضمن عملية إرجاع هالوجين ألكيل، سواءً عبر كاشف «غرينيار» أو مباشرة باستخدام حمض ومعدن ببساطة إحلال هيدروجين مكان ذرة الهالوجين ويبقى الهيكل الكربوني دون مساس.

تمتاز هذه الطريقة بقابلية التطبيق نفسها التي لسابقتها، حيث أن هاليدات الألكيل، مثل الألكنات، تحضر عموماً من الأغوال.

ومع إمكانية استخدام طرائق أخرى، يحتمل أن تكون هدرجة الألكنات هي المفضلة بسبب بساطتها وارتفاع مردودها.

يعتبر تزاوج هاليدات الألكيل مع مركبات عضوية معدنية الوحيد من بين هذه الطرائق، التي تؤدي إلى تشكل روابط كربون ـ كربون جديدة، وبالتالي إلى زيادة كبر الهيكل الكربوني.

16.3 كاشف غرينيار: مركب عضوي معدني

The Grignard reagent: an organometallic compound

عندما يضاف، ببطء، محلول أحد هاليدات الألكيل في الإيتر الإتيلي الجاف $(C_2H_5)_2O$، إلى المغنزيوم المعدني، مع التحريك، فإن تفاعلاً عنيفاً يحدث: يغدو المحلول ضبابياً ويبدأ بالغليان، ويختفي معدن المغنزيوم بالتدريج. يسمى المحلول الناتج «كاشف غرينيار». تيمناً بفيكتور غرينيار (V.Grignard) من جامعة «ليون» الذي حاز على جائزة نوبل في العام (1912) على اكتشافه هذا.

إنه أحد أكثر الكواشف، المعروفة في الكيمياء العضوية، تنوعاً وفائدة.

$$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{إيتر}} CH_3MgI$$

يوديد المتيل ـ يوديد متيل المغنزيوم

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{إيتر}} CH_3CH_2MgBr$$

بروميد الإتيل ـ بروميد إتيل المغنزيوم

يملك كاشف غرينيار الصيغة العامة (RMgX)، وله تسمية عامة هي هاليد ألكيل المغنزيوم. إن الرابطة كربون ـ مغنزيوم تشاركية إلا أنها عالية القطبية لأن الكربون يسحب الألكترونات من المغنزيوم الكهرجابي، وتكون الرابطة مغنزيوم ـ هالوجين، أساساً، أيونية.

$$R : Mg^{+} :\ddot{\underset{..}{X}}:^{-}$$

وبما أن المغنزيوم يصبح مرتبطاً مع الكربون الذي كان يحمل الهالوجين سابقاً، فإن زمرة الألكيل تبقى دون مساس أثناء عملية تحضير الكاشف. وهكذا يعطي كلوريد البروبيل كلوريد نظامي بروبيل المغنزيوم، ويعطى كلوريد إيزو البروبيل كلوريد إيزو بروبيل المغنزيوم.

$$CH_3CH_2CH_2Cl + Mg \xrightarrow{\text{إيتر}} CH_3CH_2CH_2MgCl$$

كلوريد البروبيل ـ كلوريد بروبيل المغنزيوم

$$CH_3CHClCH_3 + Mg \xrightarrow{\text{إيتر}} CH_3CHMgClCH_3$$

كلوريد إيزو البروبيل ـ كلوريد إيزوبروبيل المغنزيوم

يعد كاشف غرينيار أفضل كاشف معروف من صنف عريض من المركبات المسماة بالمركبات العضوية المعدنية حيث يرتبط فيها الكربون بمعدن مثل الليثيوم أو البوتاسيوم أو الصوديوم أو الزنك أو الزئبق أو الرصاص أو الثاليوم ـ وعموماً أي معدن معروف.

لكل نوع من المركبات العضوية المعدنية، بالطبع، صفاته الخاصة، وله كذلك استعمالاته المتعلقة بذلك. ولكن، مهما يكن المعدن، فإنه أقل كهرسلبية من الكربون، وتكون الرابطة كربون ـ معدن مثل التي في كاشف غرينيار ـ عالية القطبية ومع ذلك، ليست الزمر العضوية كربانيوناً بكل ما تعنيه كلمة كربانيون من معنى أي الأنيون الذي يحمل فيه

الكربون شحنة سالبة (الفقرة 18.8)، ومع ذلك فإنه يمكن اعتبارها بصورة محسوسة لها خاصية الكربانيون.

وكما سنرى فإن المركبات العضوية المعدنية تمتاز بفائدة عظيمة تعود إلى خاصة مشتركة فيما بينها وهي أنه يمكنها أن تعمل مصدراً لانتقال كربون مع إلكتروناته مباشرة.

$$\overset{\delta_-}{R}-\overset{\delta_+}{M}$$

كاشف غرينيار مركب عالي الفعالية. فهو يتفاعل مع العديد من المركبات اللاعضوية، بما فيها الماء وثنائي أكسيد الكربون والأكسجين ومع أغلب أنواع المركبات العضوية؛ ويوفر التفاعل، في كثير من هذه الحالات، السبيل الأفضل لصنع صنف خاص من المركبات العضوية.

إن التفاعل مع الماء لإعطاء ألكان، سلوكٌ نوعي لكاشف غرينيار وللكثير من المركبات العضوية المعدنية الأكثر فعالية تجاه الحموض.

وبالنظر لخاصية زمرة الألكيل، الكربانيونية، يمكننا أن نعد كاشف غرينيار ملح مغنزيوم RMgX، للحمض الضعيف جداً R–H.

$$\underset{\text{الحمض الأقوى}}{RMgX + HOH} \longrightarrow \underset{\text{الحمض الأضعف}}{R\text{–}H} + Mg(OH)X$$

ويكون التفاعل، ببساطة، عبارة عن طرد الحمض الضعيف (R–H) من ملحه، بوساطة الحمض الأقوى (HOH).

وهكذا فإن الألكان عبارة عن حمض ضعيف يجري طرده من كاشف غرينيار بفعل مركبات يمكن النظر إليها عادة على أنها حموضٌ ضعيفة جداً، أو يحتمل ألا تكون حموضاً البتة ويعد أي مركب يحوي هيدروجيناً مرتبطاً بأكسجين أو نتروجين، أكثر حموضةً إلى درجة كبيرة جداً من الألكان، ولذلك فهو يستطيع تفكيك كاشف غرينيار، نذكر من هذه المركبات على سبيل المثال النشادر أو الكحول المتيلي.

$$\underset{\text{الحمض الأقوى}}{RMgX + NH_3} \longrightarrow \underset{\text{الحمض الأضعف}}{R\text{–}H} + Mg(NH_2)X$$

$$\underset{\text{الحمض الأقوى}}{RMgX + CH_3OH} \longrightarrow \underset{\text{الحمض الأضعف}}{R\text{–}H} + Mg(OCH_3)X$$

هناك حمض أفضل من آخر لتحضير الألكان، ولذلك نختار طبعاً أكثر الحموض توفراً وملاءمة وهو الماء.

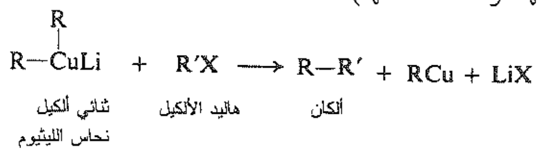
مسألة 9.3 (أ) أي ألكان تتوقع الحصول عليه من تأثير الماء على كلوريد نظامي بروبيل المغنزيوم؟ (ب) على كلوريد إيزوبروبيل المغنزيوم؟ (جـ) أجب على (أ) و(ب) من أجل تأثير أكسيد الديتيريوم (D_2O) الماء الثقيل.

مسألة 10.3 ما هو عدد مركبات بروميد الألكيل التي يمكن أن تنتج من تأثير الماء على كاشف غرينيار الناتج من: (أ) نظامي البنتان (ب) 2–متيل البوتان (جـ) 2،3–ثنائي متيل البوتان (د) نيو البنتان؟ ارسم البنى الموافقة في كل حالة.

17.3 تزاوج هاليدات الألكيل مع المركبات العضوية المعدنية

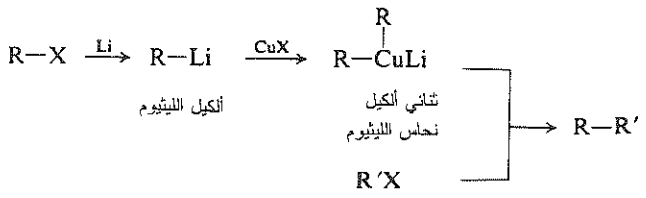
Coupling of alkyl halides with organometallic compounds

بغية تشكيل ألكان ذي عدد ذرات كربون أكبر مما في المركبات الأولية يجب تشكيل روابط كربون – كربون، وبشكل مباشر عن طريق ربط زمرتي ألكيل ببعضهما البعض. أفضل طريقة لتحقيق هذا هي عبر الاصطناع الذي طوره خلال الستينات، ي.م. كوري وهربرت هاوس اللذان عملا بشكل منفصل في جامعة هارفرد وفي معهد ماساشوستس التكنولوجي. يجري التضاعف في التفاعل بين ثنائي ألكيل نحاس الليثيوم R_2CuLi. وهاليد ألكيل، R´X. (R´ تمثل زمرة ألكيل قد تكون الزمرة R نفسها أو مختلفة عنها).



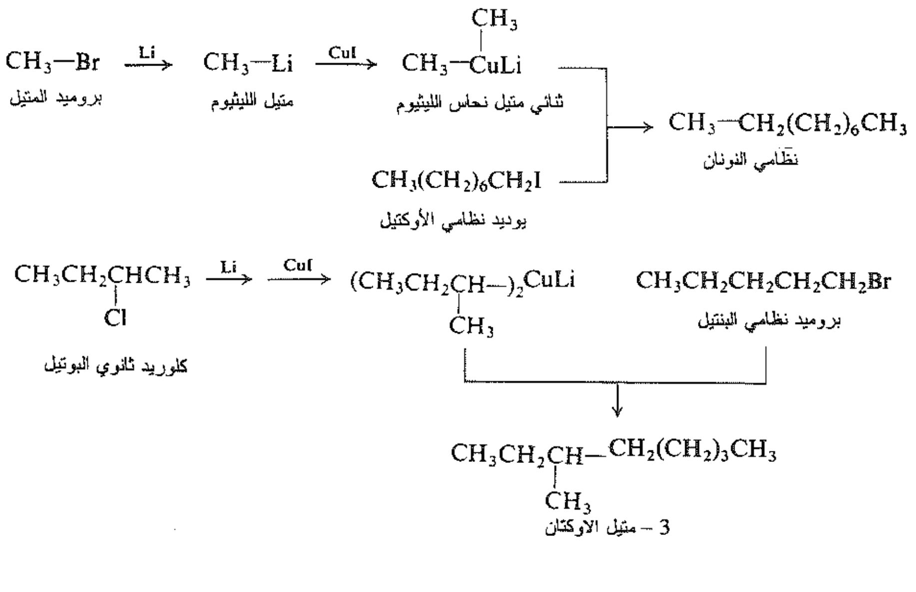
يحضر ألكيل الليثيوم RLi من هاليد ألكيل RX وبطريقة تحضير كاشف غرينيار نفسها. ويضاف إليه هالوجين النحاس، CuX، وفي النهاية يضاف هالوجين الألكيل الثاني R´X.

المحصلة النهائية هي أن الألكان يحضر من هاليدي الألكيل RX وR´X.



وللحصول على مردود جيد يجب أن يكون R´X، هاليد أولي؛ بينما يمكن أن تكون زمرة الألكيل في المركب العضوي المعدني، أولية أو ثانوية أو ثالثية.

نذكر على سبيل المثال:



يعد اختيار الكاشف العضوي المعدني على جانب كبير من الأهمية. تتزاوج كواشف غرينيار أو المركبات العضوية الليثيومية مثلاً فقط مع بعض هاليدات الألكيل الفعالة غير المألوفة. تتزاوج مركبات الصوديوم العضوية، إلا أنها نشيطة جداً بحيث تتزاوج فور تشكلها، مع هاليد الألكيل الأم؛ لذا يكون تفاعل الصوديوم مع هاليدات الألكيل محدوداً (تفاعل فورتز Wurtz) بحيث يؤدي إلى تحضير ألكانات متناظرة R–R.

أما مركبات النحاس العضوية فقد عرفت منذ وقت طويل بأنها جيدة، خاصة في تشكيل الروابط كربون ـــ كربون، إلا أنها غير مستقرة. ولذلك فهي تحضر آنياً في المحلول من مركب ليثيومي عضوي فترتبط معه، بعد ذلك، مشكلة هذه المركبات العضوية المعدنية المستقرة نسبياً. وهي توجد على شكل تجمع معقد، لكن يعتقد أنها توافق، بشكل تقريبي، الصيغة $R_2Cu^-Li^+$. والأنيون، هنا، مثال على معقد (ate) الذي هو الشطر السالب لمعقد الأونيوم (أمونيوم، أوكسونيوم).

وعلى الرغم من أن الآلية غير مفهومة إلا أن هذا واضح جداً إذ تنتقل زمرة الألكيل R من النحاس، آخذة شفعاً الكترونياً معها، ثم ترتبط مع زمرة الألكيل R′، في مكان أيون الهاليد (استبدال نيكليوفيلي أليفاتي، الفقرة 7.5).

مسألة 11.3 (أ) اشرح طريقتين معقولتين لتحضير 2-متيل البنتان من مركبات ذات ثلاث ذرات كربون. (ب) أيهما يمكن أن يستخدم، واقعياً؟ ولماذا؟

18.3 التفاعلات Reactions

ترجع الألكانات، بعض الأحيان، إلى التسمية القديمة «برافينات». وقد أعطي هذا الاسم (الذي يعني في اللاتينية عدم الألفة الكافية parum affinis) لوصف ما يبدو من فعالية منخفضة لهذه الهيدروكربونات.

إلا أن الفعالية تتعلق باختيار الكاشف. فإذا كانت الألكانات خاملة تجاه حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريت، فإنها تتفاعل مباشرة مع حمض مثل $(HF–SbF_5)$ و $(FSO_3H–SbF_5)$ «الحمض السحري» مؤدية إلى نواتج متعددة. وإذا كانت الألكانات خاملة تجاه عوامل الأكسدة، مثل برمنغنات البوتاسيوم أو ثاني كرومات الصوديوم، فإن أغلب هذا الفصل قد كُرس لأكسدتها بالهالوجينات. تتغذى بعض الخمائر على الألكانات مكونة بروتينات ـ إنه بالتأكيد تفاعل كيميائي.

وهذا يشبه ما فعله البروفيسور م.س.كاراش عندما وضع الغاز الطبيعي والهواء وعود ثقاب مشتعل آخذاً في حسبانه خمول مكونات المزيج.

تبقى الفعالية، في حدود المقارنة، محدودة. فالحمض السحري، بعد كل شيء، هو أحد أقوى الحموض المعروفة؛ والهلجنة تتطلب تسخيناً أو ضوءاً؛ والاحتراق يحتاج شعلةً أو شرارة كي يبدأ.

تشكل تفاعلات الجذور الحرة، أغلب كيمياء الألكانات، وهي تجري في شروط قاسية، وتؤدي، عادةً، إلى مزيج من المنتجات.

يحتاج الأمر إلى دقيقة فعالة (نشيطة) وهي نموذجياً ذرة أو جذر حر كي تبدأ الهجوم على الألكان. إن توليد هذه

الدقيقة الفعالة هو الذي يتطلب الشروط القاسية وهي تفكيك جزيء الهالوجين إلى ذرتين، مثلاً، أو حتى تفكيك جزيء الألكان نفسه كما في التحلل الحراري.

تلتقط الدقيقة الفعالة عند هجومها هيدروجيناً من الألكان، ويتحول الألكان نفسه إلى دقيقة فعالة تتابع المراحل المتوالية من التفاعل أي تبدأ السلسلة. غير أن جزيء الألكان يملك عدة ذرات هيدروجين، ويتعلق المنتج المعين الذي يحتمل الحصول عليه، بأي هيدروجين يجري انتزاعه. ومع هذا، تبدي الدقيقة المهاجمة بعض الانتقاء، فهي تستطيع انتزاع هيدروجين من أي قسم من الجزيء، وهكذا تؤدي إلى تشكيل العديد من المنتجات المتماكبة.

تفاعلات الألكانات

1. الهلجنة. نوقشت في الفقرات 19.3 - 22.3.

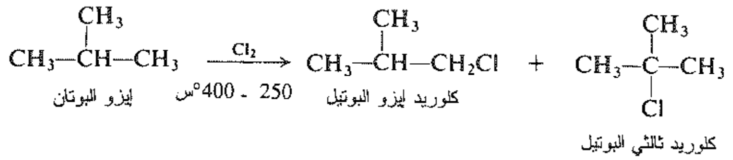
$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + X_2 \xrightarrow{\text{250 - 400°س، أو ضوء}} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-X + HX$$

عادة مزيج،

X_2: $Cl_2 > Br_2$ التفاعلية

H: $3° > 2° > 1° > CH_3-H$

مثال:



2. الاحتراق. نوقش في الفقرة 30.3.

$$C_nH_{2n+2} + O_2 \text{ زيادة من} \xrightarrow{\text{لهب}} nCO_2 + (n+1)H_2O \qquad \Delta H = \text{حرارة الاحتراق}$$

مثال:

$$n\text{–}C_5H_{12} + 8O_2 \xrightarrow{\text{لهب}} 5CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta H = -845 \text{ كيلو حريرة}$$

3. التحلل الحراري (التكسير). نوقش في الفقرة 32.3.

$$\text{ألكان} \xrightarrow[\text{مع أو بدون حفّاز}]{\text{400 - 600°س}} H_2 + \text{ألكانات أصغر} + \text{ألكنات}$$

■

19.3 الهلجنة Halogenation

كما هو متوقع، فإن هلجنة الألكانات العليا، أساساً، تشبه هلجنة الميتان نفسه غير أنها تتعقد بسبب تشكل مزيج من المماكبات.

يحول الكلور أو البروم، الألكانات، بتأثير الأشعة فوق البنفسجية، أو في الدرجة 250 – 400°س، إلى كلوريدات

الألكانات أو بروميدات الألكانات؛ وتتشكل في الوقت نفسه كمية مكافئة من كلوريد الهيدروجين أو بروميد الهيدروجين ويعطي الفلور، كما وجد حديثاً، إذا مدد المزيج بغاز خامل وإذا جرى التخلص من الحرارة الناتجة، نتائج مماثلة، وكما في حالة الميتان، فاليوددة لا تحصل البتة.

ويمكن الحصول من ألكان واحد على أي من المماكبات العديدة التي يمكن تشكلها، وذلك تبعاً لذرة الهيدروجين المزاحة فالإيتان يؤدي، فقط، إلى هالو إيتان واحد، ويؤدي كل من البروبان ونظامي البوتان وإيزو البوتان إلى شفع من المماكبات؛ ويمكن أن يؤدي نظامي البنتان إلى ثلاثة مماكبات، أما إيزو البنتان فيمكن أن يؤدي إلى أربعة مماكبات.

وقد أظهرت التجربة أن هلجنة ألكان ما تؤدي إلى مزيج من جميع المنتجات المتماكبة الممكنة، وهذا يدل على أن جميع ذرات الهيدروجين قابلة للاستبدال.

نجد في تفاعل الكلورة مثلاً أن:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء، 25°س}]{Cl_2} CH_3CH_2{-}Cl$$

الإيتان → b.p. 13 °C، كلوريد الإيتان، كلوريد الإتيل

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء، 25°س}]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2{-}Cl + CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

البروبان → (ن.غ. 47°س، 1 – كلوروالبروبان، كلوريد نظامي البروبيل، 45%) + (ن.غ. 36°س، 2 – كلورو البروبان، كلوريد إيزو البروبيل، 55%)

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء، 25°س}]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2{-}Cl + CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

نظامي البوتان → (ن.غ. 78°س، 1 – كلوروالبوتان، كلوريد نظامي البوتيل، 28%) + (ن.غ. 78°س، 2 – كلوروالبوتان، كلوريد ثانوي البوتيل، 72%)

$$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[\text{ضوء، 25°س}]{Cl_2} CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2{-}Cl + CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}CH_3$$

إيزو البوتان → (ن.غ. 69°س، 1 – كلورو –2– متيل البروبان، كلوريد إيزو البوتيل، 64%) + (ن.غ. 51°س، 2 – متيل البروبان، كلوريد ثالثي البوتيل، 36%)

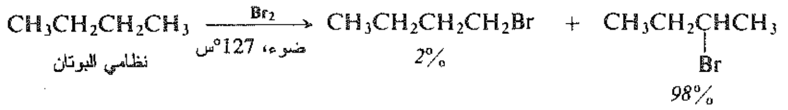
وتعطي البرومة المشتقات البرومية الموافقة ولكن بنسبٍ مختلفة:

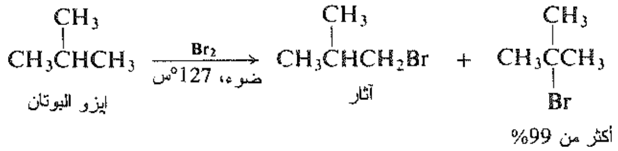
$$CH_3CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء، 27°س}]{Br_2} CH_3CH_2Br$$

الإيتان

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{ضوء، 127°س}]{Br_2} CH_3CH_2CH_2Br + CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

البروبان → 3% + 97%





مسألة 12.3 ارسم بنى كل مما يلي: (أ) مشتقات نظامي البنتان أحادية الكلور الثلاثة. (ب) مشتقات إيزو البنتان أحادية الكلور، الأربعة.

ومع أن الكلورة والبرومة تؤديان إلى مزيج من المماكبات، فإن النتائج المعطاة آنفاً تظهر أن الكميات النسبية لمختلف المماكبات تتغير بشكل ملحوظ تبعاً للهالوجين المستعمل. تؤدي الكلورة إلى مزيج لا يوجد فيه مماكب عالي السيطرة؛ وعلى العكس من ذلك فإن البرومة تؤدي غالباً إلى مماكب واحد يمكن أن يسيطر لدرجة يبدو وكأنه المنتج الوحيد، وبشكل أكثر من 97% - 99% من المزيج.

وفي البرومة درجة عالية من الانتقائية بالنسبة لذرة الهيدروجين التي ستزاح. (وكما سنرى في الفقرة 28.3 تعزى هذه الميزة في البرومة إلى التفاعلية المنخفضة نسبياً لذرة البروم وهي تشكل مثالاً للعلاقة العامة بين التفاعلية والانتقائية).

ليست هلجنة الألكانات مناسبة مخبرياً لتحضير هاليدات الألكيل، مع وجود استثناءات نادرة. أما في الكلورة فيتشكل أي مماكب، بالضرورة بمردود ضعيف، ويكون من الصعب فصله عن مماكباته التي تختلف نقاط غليانها قليلاً عن نقطة غليانه. وحتى برومة الألكانات فإنها قليلاً ماتستخدم. وما سنرى في الفصل الخامس فإن هناك طرائق مميزة ومتداولة لتحضير هاليدات الألكيل، بشكل مرضٍ من مواد ابتدائية متوافرة مباشرة.

لقد بدأنا دراستنا للتفاعلات العضوية بهلجنة الميتان والألكانات الأخرى، ليس لفائدتها في الاصطناع المخبري، فالاصطناع هو أحد مظاهر الكيمياء العضوية. ولكن هذا التفاعل يقدم مدخلاً سهلاً ومفهوماً للمبادئ التي تحكم جميع التفاعلات التي سندرسها.

الألكانات هي مركبات بسيطة والآلية مفهومة بشكل جيد، وهي مبنية على حقيقة يمكن استيعابها بسهولة. يمكننا أن نتعامل كيفياً وكمياً مع مسألة السرعة النسبية والتوجيه، طالما أن قيم (E_{act}) و (ΔH) معروفة بدقة. وتكون الحالة الانتقالية غير مشوشة بالشكوك حول الدور الذي يلعبه المذيب. وأخيراً، تعد دراسة الجذور الحرة جزءاً هاماً من الكيمياء العضوية.

تكون كلورة الألكانات على المستوى الصناعي هامة. وتستعمل منتجاتها في كثير من الحالات حيث يكون مزيج من المماكبات مناسباً أكثر وأقل كلفة من مركب نقي.

إنه أمر يستحق الاهتمام إذا اقتضت الضرورة فصل مزيج من المماكبات إذا كان بالإمكان تسويق كل من هذه المماكبات.

20.3 آلية الهلجنة Mechanism of halogenation

تجري هلجنة الألكانات وفق الآلية نفسها التي تجري وفقها هلجنة الميتان:

(1) $X_2 \xrightarrow[\text{أو ضوء فوق بنفسجي}]{250 - 400^{\circ}\text{س}} 2X\cdot$ خطوة بدء السلسلة

(2) $X\cdot + RH \longrightarrow HX + R\cdot$

(3) $R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X\cdot$

خطوات انتشار السلسلة

then (2), (3), ثم (2)، (3)، (2)، (3)،.... الخ، حتى أخيراً تنتهي السلسلة (الفقرة 13.2).

تنتزع ذرة هالوجين، هيدروجيناً من الألكان (RH) مشكلة جذراً ألكيلاً (R·) وينتزع هذا الجذر بدوره ذرة هالوجين من جزيء هالوجين منتجاً هاليد الألكيل (RX).

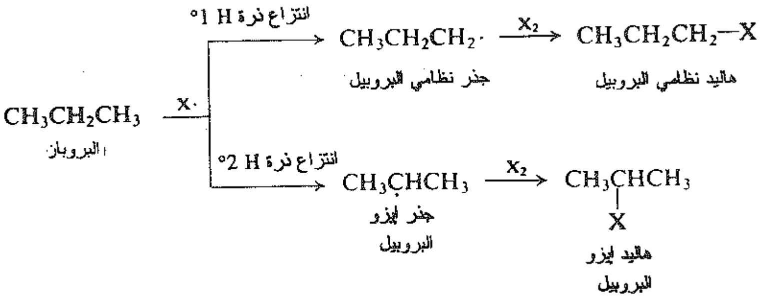
يتوقف هاليد الألكيل الناتج على جذر الألكيل المتشكل قبلاً.

$$CH_4 \xrightarrow{X\cdot} CH_3\cdot \xrightarrow{X_2} CH_3{-}X$$

الميتان   جذر المتيل   هاليد المتيل

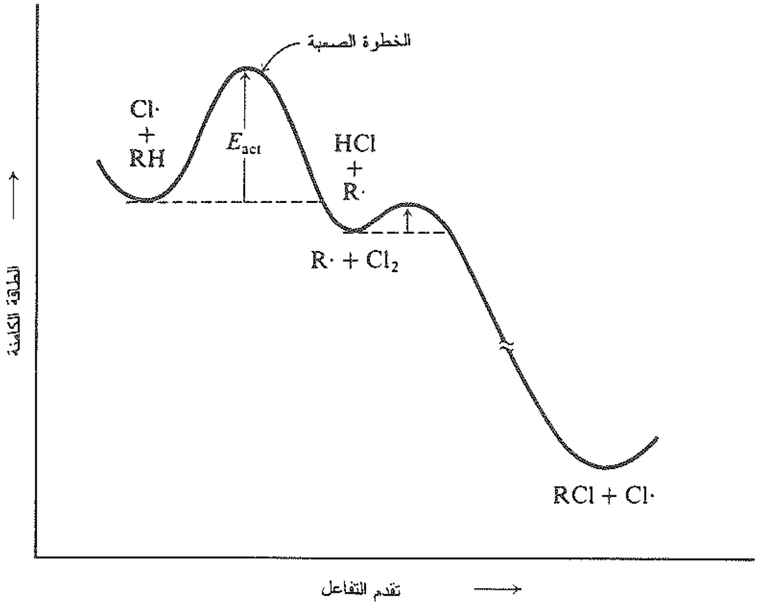
$$CH_3CH_3 \xrightarrow{X\cdot} CH_3CH_2\cdot \xrightarrow{X_2} CH_3CH_2{-}X$$

الإيتان   جذر الإتيل   هاليد الإتيل



ويتعلق هذا، بدوره، بالألكان الذي تُنتزع منه ذرة هيدروجين، فمثلاً، نحصل على هاليد نظامي البروبيل من جذر نظامي البروبيل، المتشكل من البروبان من نزع هيدروجين أولي منه؛ ونحصل على هاليد إيزو البروبيل من جذر إيزو البروبيل، المتشكل من نزع هيدروجين ثانوي منه.

وتتعلق سرعة تشكل هاليد الألكيل بسرعة تشكل جذر الألكيل الموافق. وهنا كذلك، كان الحال مع الميتان (الفقرة 20.2)، تكون الخطوة (2)، من مرحلة الانتشار، أكثر صعوبة من الخطوة (3)، وعليه فهي تحكم السرعة الكلية للتفاعل. إن تشكل جذر الألكيل صعب، لكنه يتحول لحظة تشكله إلى هاليد الألكيل الموافق (انظر الشكل 11.3).

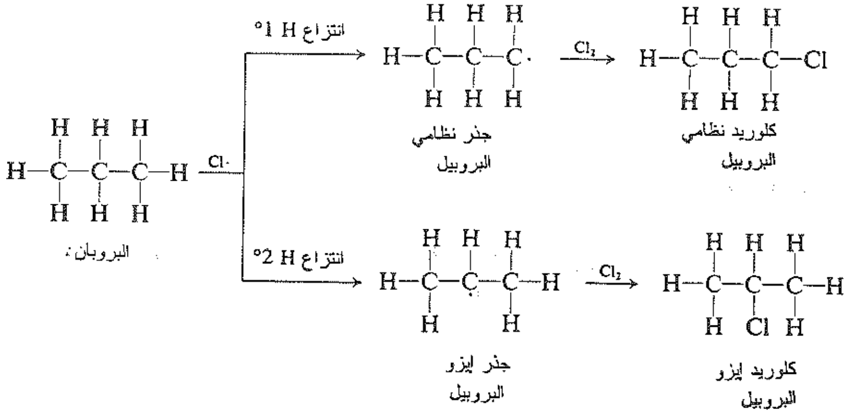


الشكل 11.3 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء سير التفاعل: كلورة ألكان. خطوة تشكل الجذر الحر، هي الخطـوة المتحكمة في سرعة التفاعل.

21.3 توجيه الهلجنة Orientation of halogenation

لنعد إلى توجيه الهلجنة انطلاقاً من هذه الخلفية، أي لنتفحص العوامل التي تعين الموقع في الجزيء، الذي يحتمل أن يحدث عنده التفاعل أكثر. إنها مسألة نواجهها مراراً وتكراراً، كلما ندرس مركباً يقدم أكثر من موقع فعال يمكن أن يهاجمه الكاشف. إنها مسألة هامة لأن التوجيه يحدد المركب الذي نحصل عليه.

ندرس مثالاً على ذلك كلورة البروبان. تتعلق نسبة كلوريد نظامي البروبيل وكلوريد إيزو البروبيل المتكون، بنسبة سرعتي تشكل جذري، نظامي البروبيل وإيزو البروبيل، فإذا قلنا أن جذور إيزو البروبيل تتشكل بسرعة أكبر، سيتشكل عندها كلوريد إيزو البروبيل بسرعة أكبر ويشكل بذلك الجزء الأكبر من المنتج. وكما نرى فإن جذور نظامي البروبيل تتشكل نتيجة انتزاع هيدروجينات أولية، وتتشكل جذور إيزو البروبيل نتيجة انتزاع هيدروجينات ثانوية.



وهكذا يتحدد التوجيه بالسرع النسبية للتفاعلات المتنافسة. في هذه الحالة نقارن سرعة انتزاع الهيدروجينات الأولية مع سرعة انتزاع الهيدروجينات الثانوية. ما هي العوامل التي تحكم سرعتي هذين التفاعلين، وبأيٍ من هذه العوامل يمكن للتفاعلين أن يختلفا؟

قبل كل شيء، هناك تواتر التصادم. وهذا يجب أن يكون هو نفسه من أجل التفاعلين، طالما أن كلاهما يتضمن تصادمات الدقائق نفسها: جزيء بروبان وذرة كلور.

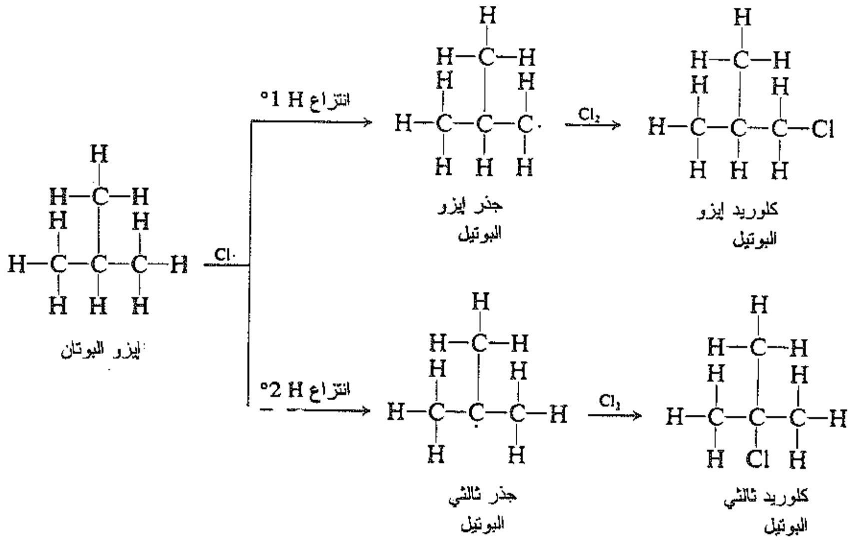
وبعد ذلك هنالك عامل الاحتمال. فلكي يجري انتزاع هيدروجين أولي، يجب على جزيء البروبان أن يكون موجهاً جيداً في لحظة التصادم بحيث تضرب ذرة الكلور هيدروجيناً أولياً. ولكي يُنتزع هيدروجين ثانوي، يجب على جزيء البروبان أن يكون موجهاً جيداً في لحظة التصادم بحيث تصطدم ذرة الكلور بهيدروجين ثانوي. وبما أنه يوجد ستة هيدروجينات أولية، واثنان ثانويان فقط في كل جزيء فإنه يجب علينا أن نتوقع أن يعمل عامل الاحتمال في مصلحة انتزاع هيدروجين أولي بنسبة (6: 2 أو 3: 1).

فإذا أخذنا في حسباننا التصادم وافتراضاتنا حول عوامل الاحتمال فقط فأمكننا أن نتنبأ أن تؤدي كلورة البروبان إلى كلوريد نظامي البروبيل وكلوريد إيزو البروبيل بنسبة (1:3). وكما هو مبين في (الفقرة 19.3) يتشكل المشتقان الكلوريديان بنسب متساوية تقريباً أي بنسبة (1:1) أو (3:3) تقريباً.

وتكون نسبة كلوريد إيزو البروبيل أكبر بثلاث مرات من المتوقع. من الواضح أن التصادمات مع الهيدروجين الثانوي تكون أنجح بثلاث مرات من تلك التي تحصل مع الهيدروجين الأولي. وإذا كانت افتراضاتنا حول عوامل الاحتمال صحيحة، فإن هذا يعني أن طاقة التنشيط (E_{act}) من أجل انتزاع هيدروجين ثانوي أقل من طاقة التنشيط اللازمة لانتزاع هيدروجين أولي.

تبرز كلورة إيزو البوتان مسألة مشابهة. في هذه الحالة، يؤدي انتزاع هيدروجين أولي إلى تشكيل كلوريد إيزو البوتيل، بينما يؤدي انتزاع الهيدروجين الثالثي الوحيد إلى تشكيل كلوريد ثالثي البوتيل.

علينا، إذن، أن نتوقع تشجيع عامل الاحتمال لتشكل كلوريد إيزو البوتيل بنسبة (1:9). تظهر النتائج التجريبية (في الفقرة 19.3) أن النسبة هي (1:2 أو 4.5:9).



من الواضح أن التصادمات مع الهيدروجين الثالثي تكون أكثر فائدة بثلاث مرات من تلك التي تحدث مع الهيدروجينات الأولية وهذا، بدوره، يعني أن (E_{act}) من أجل انتزاع هيدروجين ثالثي، تكون أقل من طاقة التنشيط اللازمة لانتزاع هيدروجين أولي، وهي ، في الحقيقة، أقل من تلك التي تكون من أجل انتزاع هيدروجين ثانوي.

ظهرت دراسة الكلورة لعدد كبير من الألكانات أن هذه هي نتائج نموذجية.

وبعد الإقرار بأهمية الفروقات في عامل الاحتمال، فقد وجد أن سرعة انتزاع ذرات الهيدروجين تتبع، دائماً الترتيب التالي 3° > 2° > 1°. ففي درجة حرارة الغرفة، مثلاً، تكون السرعة النسبية من أجل ذرة هيدروجين هي 1.0:3.8:5.0.

ونستطيع باستخدام هذه القيم أن نتوقع، تماماً، نسب مماكبات الكلورة من أجل ألكان معين، وعلى سبيل المثال:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2 \xrightarrow[\text{ضوء، 25°س}]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2CHClCH_3$$

نظامي البوتان — كلوريد نظامي البوتيل — كلوريد ثانوي البوتيل

$$\frac{\text{كلوريد نظامي البوتيل}}{\text{كلوريد ثانوي البوتيل}} = \frac{\text{عدد H 1°}}{\text{عدد H 2°}} \times \frac{\text{تفاعلية H 1°}}{\text{تفاعلية H 2°}}$$

$$= \frac{6}{4} \times \frac{1.0}{3.8}$$

$$= \frac{6}{15.2} \quad \text{تكافئ} \quad \frac{\%28}{\%72}$$

وبالرغم من هذه الفروق في الفعالية فإن الكلورة نادراً ما تؤدي إلى سيطرة كبيرة لأي مماكب لوحده.

في كل ألكان تقريباً، كما في الأمثلة التي درسنا، تكون الهيدروجينات الأقل تفاعلية هي الأكثر عدداً وهي تعوض فعاليتها المنخفضة بعامل الاحتمال المرتفع، بدليل الحصول على كميات محسوسة من كل المماكبات المحتملة.

مسألة 13.3 تنبأ عن نسب المماكبات الناتجة من كلورة ما يلي، في درجة حرارة الغرفة: (أ) البروبان (ب) إيزو البوتان (جـ) 2،3–ثنائي متيل البوتان (د) نظامي البنتان. (ملاحظة: هنالك ثلاثة مماكبات)؛ (هـ) إيزوالبنتان (و) 2،2،3–ثلاثي متيل البوتان (ز) 2،2،4–ثلاثي متيل البنتان. اختبرحساباتك من أجل (أ) و(ب) بالمقارنة مع القيم المخبرية المعطاة في الفقرة 19.3.

لقد وجد ترتيب التفاعلية نفسه 3° > 2° > 1° من أجل البرومة، لكن بنسب تفاعلية هائلة الكبر. فمثلاً تكون السرع النسبية في الدرجة 127°س من أجل كل ذرة هيدروجين هي 1:82:1600. تكون الفروق في التفاعلية هنا مميزة لدرجة أنها واسعة وأكثر ملاءمة في تقييم عوامل الاحتمال.

مسألة 14.3 أجب على المسألة (13.3) من أجل البرومة في الدرجة 127°س.

22.3 التفاعليات النسبية للألكانات تجاه الهلجنة

Relative reactivities of alkanes toward halogenation

إن أفضل سبيل لقياس التفاعليات النسبية لمركبات مختلفة تجاه الكاشف نفسه هو طريقة التنافس، طالما أن هذا يسمح بمقارنة كمية تماماً تحت شروط تفاعلية متطابقة.

وللمقارنة، نمزج كميتان متساويتا المولات، وتتركان لتتفاعلا مع كمية محددة من كاشف خاص. وطالما أنه لا توجد كمية كافية من الكاشف للمركبين كليهما، فإن كلاً منهما ينافس الآخر. تظهر تحاليل منتجات التفاعل أيهما قد استهلك من الكاشف أكثر، وبالتالي أيهما أكثر تفاعلية.

فمثلاً، إذا وضعت كميات متساوية المولات من الميتان والإيتان لتتفاعل مع كمية قليلة من الكلور، فإن كمية كلوريد الإتيل المتشكلة تفوق (400) مرة كمية كلوريد المتيل المتشكلة، وهذا يبين أن للإيتان تفاعلية أكبر بـ (400) مرة من الميتان. وعندما أخذ في الحسبان الأعداد النسبية للهيدروجينات من نوعي الجزيئات، وجدنا أن كل هيدروجين في الإيتان أكثر تفاعلية بـ (270) مرة تقريباً منه في الميتان.

$$\underset{1}{CH_3Cl} \xleftarrow{CH_4} Cl_2 \xrightarrow{C_2H_6} \underset{400}{C_2H_5Cl}$$

ضوء في 25°س

مسألة 15.3 بسبب الفرق الكبير في التفاعلية بين الإيتان والميتان، استخدمت في تجارب المنافسة كمية تحوي من الميتان أكثر مما تحوي من الإيتان. فإذا كانت نسبة الميتان إلى الإيتان هي (1:10) ما هي نسبة كلوريد الإتيل إلى كلوريد الميتل، التي يمكن أن تتوقع الحصول عليها؟ ما هي الميزات العملية التي تتمتع بها هذه التجربة، مقارنة مع تلك التي تتضمن النسبة (1:1)؟

تتوافق النتائج الحاصلة من دراسات مشابهة لمركبات أخرى، مع التصميم البسيط التالي: تتعلق تفاعلية الهيدروجين، بشكل رئيسي، بصنفه وليس بالألكان الذي يرتبط به. فمثلاً، ينتزع أي هيدروجين أولي من البروبان بسهولة مماثلة تقريباً، لانتزاع أي هيدروجين أولي في إيزو البوتان أو نظامي البوتان؛ وينتزع أي هيدروجين ثانوي في البروبان بسهولة مماثلة، تقريباً لانتزاع أي هيدروجين ثانوي في نظامي البوتان أو نظامي البنتان، وهكذا..

تكون ذرات الهيدروجين في الميتان، التي هي جميعها من الصنف نفسه، أقل تفاعلية حتى من ذرات هيدروجين أولية، كما أظهر سابقاً التنافس مع الإيتان.

مسألة 16.3 تؤدي كلورة مزيج متساوي المولات من الإيتان ونيو البنتان، إلى كلوريد نيو البنتيل وكلوريد الإتيل بنسبة (1:2.3). كيف يمكن أن نقارن تفاعلية هيدروجين أولي في نيو البنتان مع تفاعلية هيدروجين أولي في الإيتان؟

23.3 سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين. طاقة التنشيط

Ease of abstraction of hydrogen atoms. Energy of activation

عند هذه المرحلة، يمكننا إيجاز تأثير البنية على هلجنة الألكانات بالطريقة التالية: إن المرحلة المحتملة في الهلجنة هي مرحلة انتزاع هيدروجين بوساطة ذرة هالوجين:

$$R\text{–}H + X\cdot \longrightarrow H\text{–}X + R\cdot$$

تكون السهولة النسبية التي يجري وفقها انتزاع الأصناف المختلفة من ذرات الهيدروجين هي:

سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين $\quad$ $3° > 2° > 1° > CH_4$

يطبق هذا التصنيف على (آ) مختلف الهيدروجينات الموجودة في ألكان واحد وبالتالي فهو يتحكم بتوجيه التفاعل، (ب) على الهيدروجينات الموجودة في ألكانات مختلفة وبالتالي فهو يتحكم في تفاعلياتها النسبية.

استنتجنا، فيما سبق، أن الاختلافات في سهولة الانتزاع ـ مثل أغلب الاختلافات في السرع بين التفاعلات ذات العلاقة ـ من المحتمل أن تعزى إلى الاختلافات في E_{act} (الفقرة 19.2).

لقد قيست قيم (E_{act}) الواردة في الجدول (5.3) بوساطة دراسة الهلجنة عند عدد من درجات الحرارة (الفقرة 18.2).

وفي توافق مع استنتاجاتنا التجريبية فإن التزايد في سرعة تفاعل على طول السلسلة، متيل، 1°، 2°، 3° يكون موازياً للتناقص في (E_{act}). وتكون الفروقات في (E_{act}) في الكلورة كما هي الاختلافات في السرعة، صغيرة؛ أما في البرومة فتكون الفروقات من النوعين كبيرة.

الجدول 5.3 : طاقات التنشيط كيلو حريرة/مول

$R\text{–}H + X\cdot \longrightarrow R\cdot + H\text{–}X$		
R	X=Cl	X=Br
CH_3	4	18
°1	1	13
°2	0.5	10
°3	0.1	7.5

رأينا (في الفقرة 18.2) أنه كلما كانت طاقة التنشيط E_{act} لتفاعلٍ أكبر، كلما كانت الزيادة في السرعة الناتجة عن رفع درجة الحرارة أكبر. لقد وجدنا تماماً أن الفروقات في سرعة انتزاع هيدروجينات أولية، ثانوية، أو ثالثية، تعزى إلى فروقات في طاقة التنشيط (E_{act}).

ولذلك يمكن أن نتنبأ بأن رفع درجة الحرارة يجب أن يسرع انتزاع الهيدروجينات الأولية (مع E_{act} الأكبر) أكثر، وانتزاع الهيدروجينات الثالثية (مع E_{act} الأصغر) أقل؛ إذن يجب على أصناف الهيدروجينات الثلاثة إظهار التفاعلية نفسها تقريباً.

وهكذا فقد لوحظ أن مثل هذه التسوية تتأثر كلما ازدادت درجة الحرارة، وهكذا فإن السرع النسبية بالنسبة لذرة هيدروجين ما تتغير من (1.0:3.8:5.0) إلى (1:1:1). ففي درجات الحرارة العالية، يملك كل تصادم طاقة كافية لانتزاع

حتى هيدروجينات أولية.

وعموماً كلما ارتفعت درجة الحرارة كلما أصبح كاشف ما أقل انتقائية لموضع هجومه؛ وبالعكس، كلما اصبحت درجة الحرارة أخفض، كلما أصبح الكاشف أكثر انتقائية.

كيف يمكننا تعليل تأثير البنية بسهولة انتزاع ذرات الهيدروجين؟ وبما أن المسألة تتعلق بطاقة التنشيط E_{act} فإنه يجب أن يبحث عن جوابنا كالعادة في الحالة الانتقالية.

ولتحقيق هذا، مع ذلك، يجب أن نحول تركيزنا عن ذرات الهيدروجين المنتزعة إلى الجذور المتشكلة.

24.3 استقرار الجذور الحرة Stability of free radicals

نجد في الجدول 2.1 طاقات التفارق المتجانس للروابط التي تربط ذرات الهيدروجين إلى عدد من الزمر. إنها قيم لما يلي من التفاعلات:

$$CH_3{-}H \longrightarrow CH_3\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = 104 \text{ كيلوحريرة}$$

$$CH_3CH_2{-}H \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = 98$$
جذر 1° A

$$CH_3CH_2CH_2{-}H \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = 98$$
جذر 1° A

$$CH_3CH(H)CH_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_3 + H\cdot \qquad \Delta H = 95$$
جذر 2° A

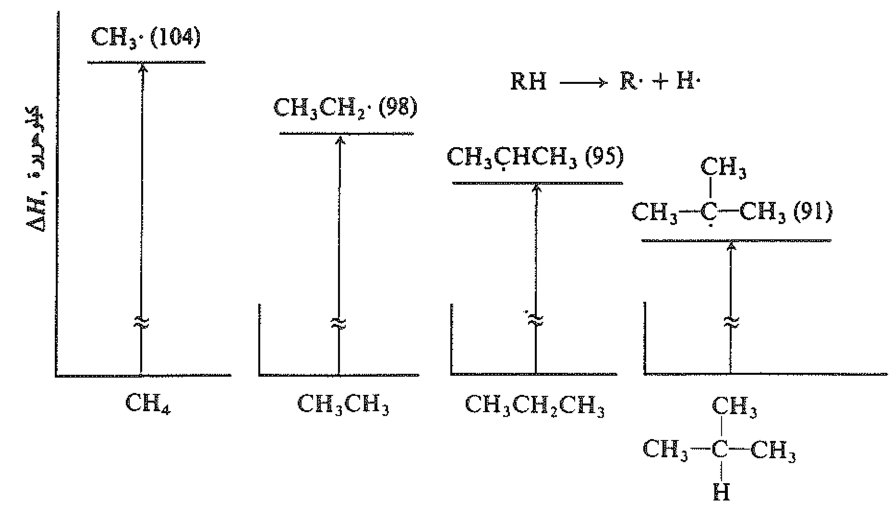
$$(CH_3)_2C(H)CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}CH_3 + H\cdot \qquad \Delta H = 92$$
جذر 3° A

إن طاقة التفارق هذه بالتعريف هي كمية الطاقة الواجب تقديمها لتحويل جزيء ألكان إلى جذور وذرات هيدروجين.

وكما نستطيع أن نرى، فإن كمية الطاقة اللازمة لتشكيل مختلف أصناف الجذور تتناقص وفق الترتيب:
$CH_3 > 1° > 2° > 3°$

$$R{-}H \longrightarrow R\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = \text{طاقة التفارق المتجانس للرابطة}$$

إذا تطلب تشكل جذر ما طاقة أقل مما يتطلبه جذر آخر، فهذا يعني أنه يحتوي على طاقة أقل من الآخر، وبكلمات أخرى، فإنه يكون الجذر الأكثر استقراراً (انظر الشكل 12.3) (يجب التأكيد على أن المقارنة تجري مع الألكان الذي يتشكل منه الجذر المعني).



الشكل 12.3 : الاستقرار النسبي للجذور الحرة. (سُطرت السويات الطاقية إلى جانب بعضها لتسهيل المقارنة).

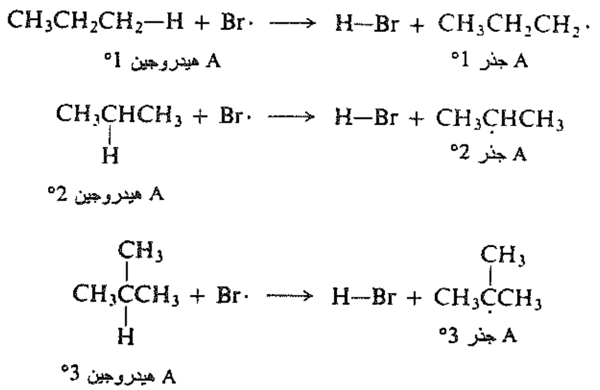
نحن لسنا بصدد مقارنة المحتوى الطاقي المطلق لجذور المتيل والإتيل؛ إننا نقول ببساطة أن الفرق في الطاقة بين الميتان وجذور الميتل أكبر من الفرق بين الإيتان وجذور الإيتل. وعندما نقارن استقرارات الجذور الحرة، فإنه يجب أن يكون مفهوماً أن الأساس في مقارنة كل جذر، هو الألكان الذي يتشكل منه هذا الجذر. وكما سنرى أن هذا، بالتحديد، هو نوع الاستقرارية الذي يعنينا.

ويكون استقرار الجذور الحرة، منسوباً إلى الألكان الذي يتشكل وفق الترتيب:

استقرارية الجذور الحرة $°3 > °2 > °1 > CH_3$

25.3 سهولة تشكل الجذور الحرة Ease of formation of free radicals

دعونا نعود إلى هلجنة الألكانات. لقد رأينا أن التفاعلية والتوجيه محكومة بالسهولة النسبية لانتزاع مختلف أصناف ذرات الهيدروجين. غير أنه، بالتعريف، يتشكل بانتزاع هيدروجين جذر تابع للصنف نفسه. يؤدي انتزاع هيدروجين أولي إلى تشكيل جذر أولي، ويؤدي انتزاع هيدروجين ثانوي إلى جذر ثانوي، وهكذا نذكر على سبيل المثال:



وإذا كانت سهولة تجريد ذرات الهيدروجين وفق الترتيب $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_4$ تكون إذن سـهولة تشكل الجـذور الحرة وفق الترتيب نفسه:

سهولة تشكل الجذور الحرة $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3\cdot$

إذا رتبنا الجذور الحرة تبعاً لسهولة تشكلها، نكون قد رتبناها في الوقت نفسـه تبعاً لاستقراريتها «فـالجذر الأكـثر استقراراً هو الجذر الأكثر سهولة في تشكله».

وهذا تعميم عظيم الفائدة. «يبدو أن استقرارية الجذر هي التي تحكم التفاعلية والتوجيه فـي العديـد مـن التفـاعلات حيث الجذور الحرة تتشكل».

إن إضافة ذرات البروم إلى الألكنات (الفقرة 22.9)، مثلاً، عبارة عن تفاعل من نوع مختلف تماماً، عن الذي ندرسه الآن؛ فهنا تكون التفاعلية والتوجيه محكومتان باستقرارية الجذر. (وحتى في هذه الحالات حيث تسيطر عوامـل أخـرى مثل المنع الفراغي والأفعال القطبية ولذلك فإن من المناسب استعمال استقرارية الجذور نقطة انطلاق.

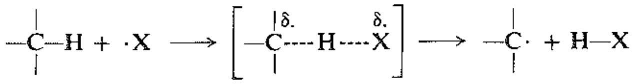
26.3 الحالة الانتقالية للهلجنة Transition state for halogenation

هل من المنطقي، أن يكون الجذر الأكثر استقراراً هو الأسهل تشكلاً؟

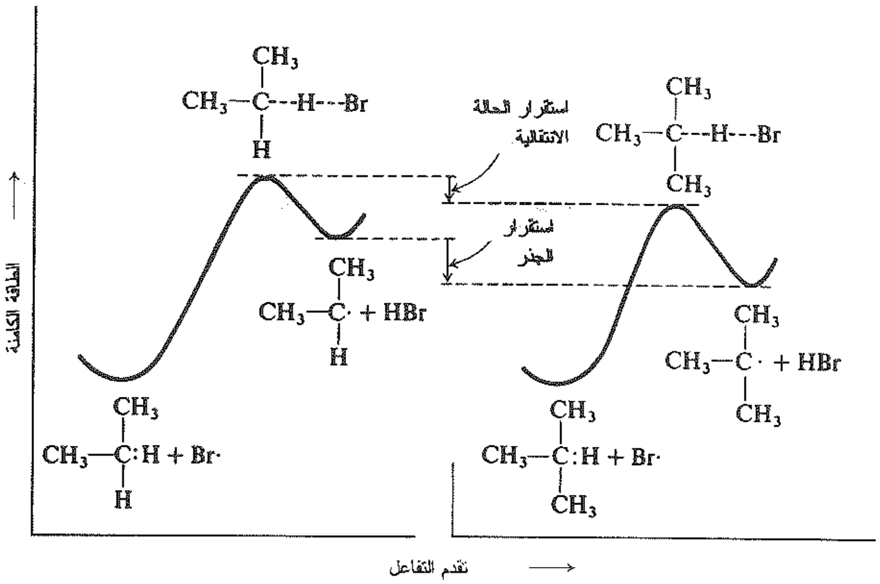
لقد رأينا فيما سبق أن الفروقات في التفاعلية تجاه ذرات الهالوجين، تعزى، بشكل رئيـس، إلـى فروقـات فـي طاقـة التنشيط (E_{act}): يوافق الجذر الأكثر استقراراً، طاقة التنشيط الأخفض اللازمة لتشكله ويعنـي هـذا بـدوره أنـه بقـدر مـا يكون الجذر أكثر استقراراً بقدر ما تكون الحالة الانتقالية المؤدية إلـى تشـكله أكـثر اسـتقراراً. لقـد قيـس اسـتقرارهما فوجد أنهما كما يجب أن يكونا تجاه المعيار نفسه أي المتفاعلات. (تذكر أن: E_{act} هي فرق الطاقة بيـن المتفـاعلات والحالة الانتقالية).

أظهرت اختبارات الحالة الانتقالية أن هذا تماماً هو الذي يمكننـا توقعـه. وكمـا رأينـا قبـلاً (الفقـرة 23.2)، تتشـكل الرابطة هيدروجين ـ هالوجين جزئياً وتتحطم الرابطة كربون ـ هيدروجين جزئياً. وبالقدر الذي تتحطم فيـه الرابطـة فـإن زمرة الألكيل تكتسب صفة الجذر الحر الذي ستكونه.

«إن العوامل التي تميل إلى تثبيت الجذر الحر، تميل إلى تثبيت الجذر الحر الأولي في الحالة الانتقالية».



رأينا أن استقرارات الجذور الحرة تتبع الترتيب التالي؛ $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3\cdot$. تجعـل بعـض العوامـل (عـدم توضـع الالكترون المفرد، الفقرة 11.11) فرق الطاقة الموجود بين إيزو البوتان وجذر ثالثي البوتيل، مثلاً، أصغر من الفـرق بيـن البروبان وجذر إيزو البروبيل. من غير المعقول أن يجعل العامل نفسه سبباً لفرق الطاقة بين إيـزو البوتـان وطليعـة جـذر ثالثي البوتيل في الحالة الانتقالية، أصغر من فرق الطاقة بين البروبـان وطليعـة جـذر إيـزو البروبيل فـي الحالـة الانتقاليـة (الشكل 13.3).



الشكل 13.3 : التفاعلية والبنية الجزيئية: استبدال جذري حر. يوازي استقرار الجذر الحر استقرار الحالة الانتقالية: يتشكل الجذر الأكثر استقراراً بسرعة أكبر (سُطِّرت السويات مع بعضها البعض لتسهيل المقارنة).

27.3 التوجيه والتفاعلية Orientation and reactivity

سنعالج، عبر دراستنا للكيمياء العضوية، مسائل التوجيه والتفاعلية بالأسلوب التالي:

تشمل المسألتان كلتاهما مقارنة السرع للتفاعلات ذات العلاقة الوثيقة، فيما يتعلق بالتوجيه نقارن تفاعلات عند مواقع مختلفة في المركب نفسه؛ وفيما يتعلق بالتفاعلية نقارن تفاعلات لمركبات مختلفة. من أجل هذه التفاعلات ذات العلاقة تعزى الفروق في السرع إلى فروق في طاقة التنشيط (E_{act})، بالتعريف فإن طاقة التنشيط (E_{act}) هي الفرق في المحتوى الطاقي بين المتفاعلات والحالة الانتقالية.

سوف نتفحص البنية الأكثر احتمالاً للحالة الانتقالية، ولنرَ بعد ذلك ما هي الملامح البنيوية التي تؤثر على استقرارها، ومن غير أن تستطيع التأثير، في الوقت نفسه في استقرار المتفاعلات، بالمقدار نفسه، أي أننا سنبحث عن العوامل التي تزيد أو تنقص فرق الطاقة بين المتفاعلات والحالة الانتقالية.

لنفرض أننا أدركنا ماهية الملامح البنيوية التي تؤثر في (E_{act})، ولذلك سنقارن الحالات الانتقالية لتفاعلات، نرغب في مقارنة سرعتها: كلما كانت الحالة الانتقالية أكثر استقراراً كلما كانت سرعة التفاعل أكبر.

تختلف الحالة الانتقالية؛ في العديد من التفاعلات إن لم يكن في أغلبها حيث تتشكل الجذور الحرة، كما في الحالة الحاضرة؛ عن المتفاعلات، بشكل رئيسي، بكونها تشبه المنتجات ومن المنطقي، إذن، أن يكون العامل المؤثر في (E_{act}) هو صفة الجذر الحر للحالة الانتقالية. وعليه نجد أن الجذر الأكثر استقراراً توافقه الحالة الانتقالية الأكثر استقراراً والتي تؤدي إلى تشكله، ويكون بالتالي هو الجذر الأسرع تشكلاً.

28.3 التفاعلية والانتقائية Reactivity and selectivity

تكون ذرة البروم، في هجومها على الألكانات، أكثر انتقائية بكثير من ذرة الكلور (بعوامل سرعة نسبية 1:82:1600 بالمقارنة مع 1:3.8:5.0).

وإنها، أيضاً، أقل تفاعلية بكثير من ذرة الكلور (تفاعليتها هي فقط 1/375000 تجاه الميتان، مثلاً، كما رأينا في

الفقرة 19.2). وهذا مثال واحد فقط على العلاقة العامة: ففي مجموعة من التفاعلات المشابهة يكون الكاشف الأقل تفاعلية هو الأكثر انتقائية في هجومه.

ولتعليل هذه العلاقة، يجب علينا تذكر ما تعلمناه في الفقرة 24.2. عند هجوم ذرة البروم غير الفعالة نسبياً تصل الحالة الانتقالية متأخرة في العملية التفاعلية بعد أن تكون زمرة الألكيل قد طورت خاصية محسوسة للجذر.

أما في هجوم ذرة الكلور عالية التفاعلية، تصل الحالة الانتقالية باكراً، أي عندما تكون زمرة الألكيل قد اكتسبت قليلاً جداً خاصية الجذر.

البرومة

$$R{-}H + Br\cdot \longrightarrow \left[\overset{\delta.}{R}{\cdots}H{\cdot\cdot}\overset{\delta.}{Br}\right] \longrightarrow R\cdot + H{-}Br$$

تفاعلية منخفضة: انتقائية عالية

الحالة الانتقالية وصول متأخر: سمة جذر أكثر

الكلورة

$$R{-}H + Cl\cdot \longrightarrow \left[\overset{\delta.}{R}{\cdot\cdot}H{\cdots}\overset{\delta.}{Cl}\right] \longrightarrow R\cdot + H{-}Cl$$

تفاعلية عالية: انتقائية منخفضة

الحالة الانتقالية وصول مبكر: سمة جذر ضئيلة

نعني «بالانتقائية» هنا الفروق في سرع تشكل مختلف الجذور؛ أي يتشكل الجذر الحر الأكثر استقراراً بسرعة أكبر لأن العامل ـ الذي يؤدي إلى استقراره وهو عدم توضع الالكترون المفرد (الفقرة 11.11) ـ يزيد، كذلك، استقرار طليعة الجذر في الحالة الانتقالية. وإذا كان الأمر كذلك، فإنه بقدر ما تكون خاصة الجذر متطورة في الحالة الانتقالية بقدر ما يكون عدم التوضع فعالاً في استقرار الحالة الانتقالية. فمثلاً، يكون جذر إيزو البروبيل أكثر استقراراً بمقدار 3 كيلو حريرة من جذر نظامي البروبيل؛ إذا كانت الجذور قد تشكلت كلياً في الحالة الانتقالية، فإن الفروق في (E_{act}) يجب أن يكون 3 كيلو حريرة وفي الواقع يكون الفرق في (E_{act}) من أجل البرومة 3 كيلو حريرة: وهو يساوي في حدود الأخطاء التجريبية، لكمون الاستقرار المشار إليه، وهذا يدل كما توقعنا على وجود نسبة كبيرة من الخاصية الجذرية. أما في الكلور فالأمر عكس ذلك إذ يكون الفرق في (E_{act}) 0.5 كيلو حريرة فقط، وهذا يدل على وجود خاصية جذرية ضئيلة جداً.

هنالك مقارنة مشابهة لتفاعلات من أنواع أخرى.

ومهما يكن العامل المسؤول عن الاختلافات في الاستقرار في الحالات الانتقالية ـ سواءً كان عدم توضع الالكترون المفرد، أو توطين الشحنات الموجبة أو السالبة، أو ربما تغير في ازدحام الذرات ـ فإنه يؤثر أكثر عندما تكون الحالة الانتقالية متطورة أكثر، أي عندما يكون الكاشف أقل تفاعلية.

29.3 عدم إعادة ترتيب الجذور الحرة. القوائف النظيرية

Non-rearrangement of free radicals. Isotopic tracers

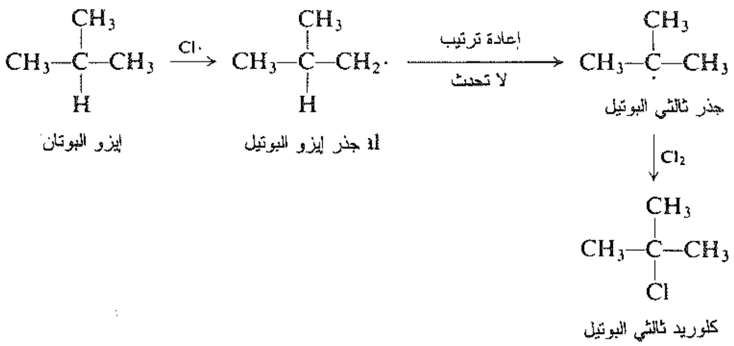
اعتمد تفسيرنا للتوجيه (الفقرة 21.3) على افتراض لم نؤكده بعد وهو أن الكميات النسبية للهاليدات المتماكبة في المنتج تعكس السرع النسبية التي تتشكل وفقها الجذور الحرة عن الألكان.

فمثلاً نحصل من أجل إيزو البوتان على كلوريد إيزو البوتان بكمية تساوي ضعف كمية كلوريد ثالثي البوتيل التي نحصل عليها، واستقرأنا من هذا، عبر انتزاع الهيدروجين، أنّ تشكل جذور إيزو البوتيل يجري بسرعة أكبر بمقدار مرتين من سرعة تشكل جذور ثالثي البوتيل.

كيف لنا أن نعلم الآن، من أجل هذه الحالة، أنّ أي جذر إيزو البوتيل يتشكل يؤدي، أخيراً، إلى جزيء كلوريد إيزو البوتيل؟

لنفرض أن هناك تحول لبعض جذور إيزو البوتيل - عبر إعادة ترتيب للذرات - إلى جذور ثالثي البوتيل التي تتفاعل بعدئذ مع الكلور مؤدية إلى كلوريد ثالثي البوتيل. وليست هذه الفرضية خادعة حتى الآن كما يمكن أن تعتقد فهذا الشك المتولد واقعي جداً.

وسنرى، قريباً، نوعاً آخر من الدقائق المتوسطة الفعالة وهو الكربوكاتيون الذي يكون ميالاً جداً لإعادة الترتيب مع أيونات قليلة الاستقرار وهي تتحول مباشرة إلى أخرى أكثر استقراراً (الفقرة 22.5).



قرر هـ. شي. براون وجلين راسل جامعة إيوا الحكومية، اختبار إمكانية إعادة ترتيب الجذور الحرة، كما هي الحال في الكربوكاتيونات، وقد اختيرت كلورة إيزو البوتان حالة اختبارية جيدة، بسبب وجود فرق كبير بين استقرار جذور ثالثي البوتيل وإيزو البوتيل.

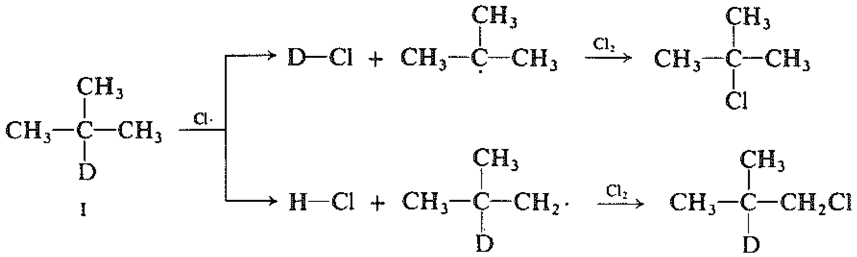
فلو حدثت حقاً إعادة ترتيب للجذور الحرة، فإنه يجب أن تحدث هنا.

وتكون المسألة التي تبرز هي: هل يؤدي انتزاع أي هيدروجين أولي إلى كلوريد إيزو البوتيل، أو يؤدي انتزاع أي هيدروجين ثالثي إلى كلوريد ثالثي البوتيل؟ يجب القول: أننا لا يمكن أن نعرف هذا، لأن جميع ذرات الهيدروجين متشابهة تماماً. لكن هل هي كذلك؟

لدينا في الحقيقة ثلاثة نظائر للهيدروجين: (^1H) البروتيوم وهو الهيدروجين العادي، (^2H أو D) أو الديتيريوم وهو الهيدروجين الثقيل؛ و (^3H) أو التريتيوم. يوجد البروتيوم والديتيريوم في الطبيعة بنسبة (1:5000). (أما التريتيوم، العنصر غير المستقر، أو النظير المشع، فإنه يوجد على شكل آثار، إلا أنه يمكن أن يحضّر بقذف (^6Li) بالنيترونات).

لقد وفرت الطرق الحديثة لفصل النظائر، فصل الديتيريوم بشكل نقي جداً، وبأسعار معتدلة على شكل أكسيد الديتيريوم (D_2O) أو الماء الثقيل.

حضر براون وراسل إيزو البوتان المدوتر (I) (الموسوم بالديتيريوم)، الذي جرت كلورته بوجود الضوء، وقد حللا المنتجات فوجد أن نسبة (HCl:DCl) التي حددها باستخدام طيف الكتلة وفي حدود أخطاء التجربة) مساوية لنسبة كلوريد ثالثي البوتيل: كلوريد إيزو البوتيل.

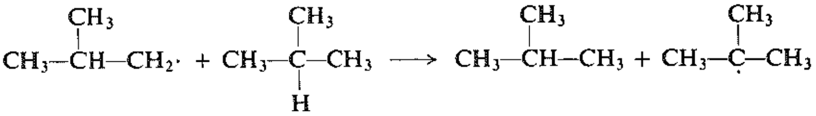


ومن الواضح أن كل انتزاع لهيدروجين ثالثي (ديتيريوم) يؤدي إلى جزيء كلوريد ثالثي بوتيل، وأن كل انتزاع هيدروجين أولي (بروتيوم) يؤدي إلى جزيء كلوريد إيزو بوتيل.

«إن إعادة ترتيب الجذور الحرة المتوسطة لم تحدث».

تشير جميع الدلائل الموجودة بقوة إلى أنه بالرغم من حدوث إعادات ترتيب لجذورحرة عرضياً، فإن إعادة ترتيب الجذور الحرة ليست شائعة وأنها لا تشمل الجذور الألكيلية البسيطة.

مسألة 17.3 (أ) ما هي النتائج التي يمكن الحصول عليها إذا حدثت إعادة ترتيب بعض جذور إيزو البوتيل إلى جذور ثالثي البوتيل؟ (ب) افترض أنه قد حدث بدلاً من إعادة الترتيب تحول جذور إيزو البوتيل إلى جذور ثالثي البوتيل عبر التفاعل.



ما هي النتائج التي يمكن أن يحصل عليها براون وراسل؟

مسألة 18.3 اقترح طريقة لتحضير المركب (I) من كلوريد ثالثي البوتيل (مع تذكر وفرة D_2O). (راجع الفقرة 16.3).

ليس عمل (براون وراسل) إلا مثالاً واحد فقط على أسلوب ما يمكن أن نكتسب به رؤية عميقة لما يحدث في تفاعل كيميائي باستخدام مركبات موسومة بالنظائر.

سوف نصادف العديد من الأمثلة الأخرى التي تستخدم فيها النظائر، إما بوصفها مقتنيات كما هو الحال هنا، أو للكشف عن التأثيرات النظيرية (الفقرة 17.8) التي تعطينا معلومات حول آليات تفاعلية لا نستطيع معرفتها بغير هذا الأسلوب.

يستخدم في الكيمياء العضوية بشكل شائع إلى جانب الديتيريوم والتريتيوم، نظائر أخرى منها: ^{14}C المتوفر على

شكل $^{14}CH_3OH$ و $Ba^{14}CO_3$؛ ^{18}O على شكل $H_2{}^{18}O$؛ ^{15}N على شكل $^{15}NH_3$ و$^{15}NO^-_3$ و $^{15}NO^-_2$؛ ^{36}Cl على شكل كلور أو كلوريد؛ ^{131}I على شكل يود أو يوديد.

مسألة 19.3 أبطئت برومة الميتان بإضافة HBr (المسألة 14) ويعزى هذا إلى التفاعل:

$$CH_3\cdot + HBr \longrightarrow CH_4 + Br\cdot$$

الذي يُبطئ التفاعل لكونه يسير في اتجاه معاكس لإحدى خطوات طور الانتشار، كيف يمكن أن تتفحص هل يحدث هذا التفاعل أم لا، في مزيج البرومة؟

مسألة 20.3 يوجد في الفقرة 12.2 التفاعل:

$$Cl\cdot + Cl_2 \longrightarrow Cl_2 + Cl\cdot$$

الذي صنف تفاعلاً محتملاً غير مثمر. لنفرض أن الكلور العادي (مكون من ^{35}Cl و ^{37}Cl) متوافر مع $^{36}Cl_2$ ومع مقياس طيف كتلوي؛ كيف يمكنك إثبات هل يحدث هذا التفاعل أم لا؟

30.3 الاحتراق Combustion

يعد تفاعل الألكانات مع الأكسجين المؤدي إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء والطاقة (هي الأكثر أهمية بين الجميع) التفاعل الرئيس الذي يحدث في محركات الاحتراق الداخلي؛ وأهميته العملية الواسعة، غنية عن التعريف.

لم تُفهم كلياً حتى الآن آلية هذا التفاعل الشديدة التعقيد. وليس هناك شك أنها تفاعل سلسلي لجذور حرة، إن التفاعل ناشر للحرارة بشدة، ويتطلب حدوثه حرارة عالية مثل الحرارة الناتجة عن اللهب من أجل ابتدائه. وكما في حالة الكلور فإنه يلزم قدر كبير من الطاقة لتحطيم الرابطة التي تؤدي إلى توليد الدقائق الفعالة، ومتى أمكن اجتياز حاجز الطاقة هذا، فإن سلسلة المراحل التالية تحدث مباشرة مع انطلاق الطاقة.

لقد جعل الضغط العالي، محركات الغازولين الحديثة أكثر فعالية من سابقاتها الأولى، غير أنه خلق في الوقت نفسه مشكلة جديدة. ففي شروط معينة تحل عملية «الدق» في المحركات الانفجارية بدلاً من عملية الاحتراق المنتظم لمزيج الهواء ـ غازولين، وهذا ما يخفض بشدة قوة المحرِّك.

جرت مواجهة مسألة «الدقKnocking» بنجاح بطريقتين عامتين:

(أ) أن تكون الهيدروكربونات المعدَّة للاستخدام وقوداً نقية جداً.

(ب) أن يضاف رباعي إتيل الرصاص.

أظهرت التجارب على مركبات نقية أن الهيدروكربونات مختلفة البنية تختلف كثيراً في ميلها لعملية «الدق». ويعبر بشكل عام عن ميل المحروقات المضاد للدق «برقم الأوكتان octane number».

وضع سُلم اصطلاحي للدق أعطي فيه نظامي الهبتان، الذي يدق سيئاً، رقم الأوكتان صفر، في حين أعطي 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان (إيزو الأوكتان) رقم الأوكتان (100). وهناك اليوم محروقات ذات صفات مضادة للدق أكثر من «إيزو الأوكتان».

يجري تحسين أجزاء الغازولين الناتجة من التقطير المباشر للنفط، بإضافة مركبات ذات رقم أوكتان عالي؛ ويستعاض عنها بعض الأحيان كلياً بهذه المحروقات الأكثر جودة. تملك، عموماً، سلاسل الألكانات المتفرعة،

والألكنات، والهيدروكربونات العطرية، صفات مضادة للدق ممتازة، وتنتج هذه المركبات من الهيدروكربونات النفطية عبر عملية التكسير الحفزي (الفقرة 32.3) وعبر عملية الإصلاح الحفزي (الفقرة 5.16). وقد حضرت ألكانات متفرعة عليا بألكلة الألكنات والألكانات (الفقرة 16.9).

في عام 1922 وجد ت. س. ميدغلي الابن وت. أ. بويد. (من مخبر البحث في شركة جنرال موتورز) أن رقم أوكتان المحروقات يمكن أن يُحسن بشكل عظيم بإضافة كمية قليلة من رباعي إتيل الرصاص [$(C_2H_5)_4Pb$]. ويسمى الغازولين المعالج بهذه الطريقة «الغازولين الرصاصي أو الغازولين المرصص». وأظهرت خمسون سنة، تقريباً من البحث أخيراً أن رباعي إتيل الرصاص يحتمل أن يعمل عبر إنتاج دقائق صغيرة جداً من أكاسيد الرصاص، وتتحطم على سطحها بعض سلاسل التفاعل.

تطلق محركات الغازولين في الجو، إضافة إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء، مركبات إما منتجة للدخان أو ذات سمية، وهي هيدروكربونات غير محترقة وأحادي أكسيد الكربون وأكاسيد النتروجين، ومركبات رصاصية مختلفة من الغازولين الرصاصي (في الولايات المتحدة تطرح مئات الأطنان كل يوم). يؤدي فعل إشعاع الشمس في السحابة الدخانية إلى إنتاج الأوزون الذي يولد الحساسية، ويقتل، بعض الأحيان. (وهذا الأوزون ليس ذلك الذي يتشكل في الغلاف الجوي درع الآوزون، الفقرة 25.2). وقد أدى النمو السكاني المعني بهذه الملوثات، إلى إحداث ثورة مُصغّرة في صناعة النفط والسيارات.

لقد طورت محولات لتنظيف مخلفات العوادم، بعض منها يقوم بالأكسدة الحفزية للهيدروكربونات ولأحادي أكسيد الكربون، وبعضها يعمل على تحطيم أكاسيد النتروجين إلى نتروجين وأكسجين. إلا أن أغلب حفازات الأكسدة هذه تحوي البلاتين، الذي يتسمم بالرصاص؛ لذلك كان هناك توجيه لنزع الرصاص خارج الغازولين ــ ليس، أساساً، لوقف التلوث بالرصاص، ولكن للسماح للمحولات كي تعمل. لقد أعاد هذا، بدوره، إلى دائرة الاهتمام مشكلة «الدق» التي تواجه بأسلوبين اثنين:

(أ) عن طريق خفض معدل الضغط لمحركات السيارات الجديدة التصميم.

(ب) عن طريق زيادة رقم الأوكتان للغازولين عبر تغيير تركيب الهيدروكربونات بإضافة مركبات عطرية وزيادة استعمال عمليات التمكيب (الفقرة 13.3).

وسنرى في الفصول اللاحقة، أن التلوث الذي وصفناه الآن (وهو نفسه سيء) يمكن ألا يكون المشكلة الأكثر خطورة من بين المشاكل الناتجة عن الاحتراق.

31.3 تأثير الدفيئة الزجاجية The greenhouse effect

بدأ العالم يقلق، في الثمانينات، حول خطر التسخين الناجم عن تأثير الدفيئة الزجاجية. وليس الخطر هنا ناجماً عن منتج ثانوي خطر (مؤذٍ)، بل عن منتج أساسي لا يمكن استبعاده ناتج عن احتراق الهيدروكربونات وهو ثنائي أكسيد الكربون.

يحوي الغلاف الغازي عدداً من الغازات التي تفعل فعل الزجاج في البيوت الخضراء. إنها تسمح بمرور الأشعة (الضوء) المرئية من الشمس، لتصل إلى الأرض، إلا أنها تمتص وتصطاد الأشعة تحت الحمراء التي تشعها الأرض وتحولها إلى حرارة. إن الغازات الأساسية للبيوت الخضراء هي؛ CFCs (انظر الفقرة 25.2)، والميتان، وثنائي أكسيد الكربون وهو الأكثر أهمية من بينها جميعاً.

يزداد تركيز غازات البيوت الخضراء، اليوم، لسببين، كلاهمـا يعـود للبنيـة الأساسية لتقنية هـذا القـرن. أولهمـا ان المركبات CFCs لم توجد على كوكبنا أبداً من قبل وثانيهما أن حرق الوقود المستحاثي fossil fuels بمنسـوب هـائل ما زال في تزايد.

إذا لم يتبدل هذا التوجه، فمن المتوقع أن يكون هنـالك تزايـد مستمر فـي حرارة الأرض. يمكـن أن يـؤدي هـذا التسخين على مستوى الكرة الأرضية إلى تغير جـذري فـي الأحـوال الجويـة ذي نتـائج مدمـرة منهـا تبـدل فـي الريـاح الموسمية وانتشار ظاهرة التصحر وتغير في أنواع المحاصيل الزراعية، مع تغيرات اجتماعيـة مفاجئـة وعميقـة وكذلـك حدوث مجاعات وإذابة جليد القطبين مع رفع منسوب مياه البحار ومن ثم إغراق مساحات شاسعة من اليابسة والعديـد من كبريات المدن وأكثرها أهمية.

إن حل مشكلة المركبات CFCs في الأساس (ليس على مستوى الممارسة) سهل وهو التوقف عـن صنعهـا. (هنـاك أكثر من سبب ضاغط لفعل هذا وهو موضوع فتحة الأوزون في الدرع الواقي). إلا أنه لا يستطيع أحد مـن أن يحـرق الهيدروكربونات دون إنتاج ثنائي أكسيد الكربون، وقد تركز أسلوب حياتنا على مثل هذا الاحـتراق. ومـن الواضـح أن مصادر الطاقة الأخرى يجب تطويرها وتحسينها.

(سوف نرى في الفقرة 8.6 كيف أن لحرق الوقود المستحاثي fossil fuels مقارنة مع مركبـات الكربـون الأخـرى مثل هذا التأثير الكبير على توازن ثنائي أكسيد الكربون في الجو).

32.3 التحلل الحراري: التكسير Pyrolysis: Cracking

تعرف عملية تحطيم مركب ما، بتأثير الحرارة فقط، بالتحلل الحراري (Pyrolysis) التكسـير. ففـي عمليـة التكسـير الحراري للألكانات يجري الأمر ببساطة بتمريرها في غرفـة مسـخنة لدرجـة حـرارة عاليـة. تتحـول الألكانـات الكبـيرة (العليا) إلى ألكانات أصغر وألكنات وبعض الهيدروجيـن. تنتـج هـذه العمليـة، بشـكل مسـيطر، الإيتيلـين (C_2H_4) إلـى جانب مركبات أخرى ذات جزيئات أصغـر. توجـه طريقـة معدلـة «التكسـير بالبخـار» حيـث تمـدد الهيدروكربونـات بالبخار ثم تسخن لأجزاء من الثانية، حتى الدرجة (700 - 900°س) ثم تبرد بشكل سريع.

ولعملية التكسير بالبخار أهمية كبيرة في إنتاج الهيدروكربونات ككيماويات، بمـا فـي ذلـك، الإيتيلـين والـبروبيلين والبوتاديئن والإيزوبرين وحلقي البنتاديئن.

هنالك مصدر آخر أصغر للهيدروكربونات هو «التكسير الهيدروجيني» والذي يجري بحضور حفـاز والهيدروجيـن وتحت ضغط مرتفع وبدرجة حرارة أخفض بكثير من سابقتها (250 - 450°س).

يمكن فصل، الألكنات، خفيفة الوزن الجزيئي الناتجة من هذا التكسير، وتنقيتها. وهي تشـكل أكـثر المـواد الخـام، أهمية في صنع المركبات الأليفاتية، على نطاق واسع.

توجد أغلب عمليات التكسير لإنتاج المحروقات، وليس الكيماويات، ولتحقيق ذلك فإن «التكسـير الحفـزي» هـو الأسلوب الرئيس المستخدم.

تجعل الأجزاء النفطية عالية درجة الغليان (وبخاصة المازوت) على تماس مع حفاز من أكسيد الألومنيـوم ــ أكسـيد السيليسيوم الناعم في الدرجة (450 - 550°س) وتحت ضغط خفيف. لا تزيد، عملية التكسـير المحفـزة، فقـط، مـردود الغازولين، بتكسير الجزيئات الكبيرة إلى جزيئات أصغر، بل وتحسن كذلك نوعية الغازولين:

تتضمن هذه الطريقة الكربوكاتيونات (الفقرة 16.5)، وتنتج ألكانات وألكنات على درجة عالية من التفرع، وهذا مرغوب في الغازولين. يتحول بعض الألكانات والألكنات الصغيرة، عبر عملية ألكلة (الفقرة 16.9)، إلى محروقات صنعية ذات رقم أوكتان مرتفع.

وأخيراً، تتحول كميات هائلة من الهيدروكربونات الأليفاتية، عبر عملية «إعادة تشكيل حفزية» (الفقرة 5.16) إلى هيدروكربونات عطرية، لا تستخدم، فقط، على هيئة محروقات عالية الجودة، بل مواداً أولية، كذلك في صناعة أغلب المركبات العطرية (الفصل 14).

33.3 تعيين البنية Determination of structure

يعد تعيين الصيغة البنيوية لمركب قد حضر أوعزل من مصدر طبيعي أحد أهم أعمال الكيمياء العضوية.

يقع المركب ضمن إحدى مجموعتين، يحتمل ألا نكون قادرين في البداية على معرفة إلى أي المجموعتين تنتمي. إذ يمكن أن يكون:

(أ) مركباً معروفاً مسبقاً ويجب علينا تحديد هويته.

(ب) مركباً جديداً، يجب علينا تعيين بنيته وبرهنتها.

إذا كان أحد الكيميائيين قد درس هذا المركب من قبل وحدد بنيته عندها يمكن أن نجد وصفاً لخواصه في الأدبيات الكيميائية، إلى جانب البرهان على تعيين بنيته. وفي هذه الحالة نحتاج فقط إلى الإشارة إلى أن مركبنا هذا مطابق لآخر موصوف سابقاً.

بالمقابل، إذا كان المركب جديداً ولم يعرف من قبل، عندها يجب علينا إجراء عمليات أكثر إتقاناً لبرهنة بنيته.

دعونا نرى ـ بأسلوب عام الآن، وبتفصيل أكثر فيما بعد ـ فقط، كيف يمكن أن ننجز هذا العمل. إننا في مواجهة دورق مليء بغاز، أو بضع ميليليترات من سائل، أو كومة، لطيفة من بلورات ناعمة. يجب علينا إيجاد الإجابة على السؤال: ماذا يكون هذا؟

أولاً نقوم بتنقية المركب ثم نحدد صفاته الفيزيائية مثل نقطة الانصهار ونقطة الغليان والكثافة وقرينة الانكسار والذوبانية في مذيبات مختلفة. يمكن في المخبر اليوم قياس مختلف أطياف المركب (الفصل 17)، وبشكل خاص، طيف تحت الأحمر وطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR)؛ وبسبب غنى المعلومات التي يمكن الحصول عليها بهذه الطريقة، فإن الاختبار الطيفي يقدر بالضرورة في مقدمة الأعمال بعد التنقية. نحصل من مطيافية الكتلة على وزن جزيئي دقيق جداً. وبشكل متزايد، يصبح تعيين البنية، بوساطة أشعة (X)، أكثر إمكانية وبشكل مباشر إذ يمكن، بوساطة التحليل بأشعة (X)، إظهار توزع الذرات، بدقة، في الجزيء.

يجب إجراء تحليل عنصري كيفي بغية معرفة العناصر الموجودة في المركب (الفقرة 27.2) ثم يُتبع هذا بتحليل كمي، يمكننا منه ومن معرفة الوزن الجزيئي حساب الصيغة الجزيئية (الفقرة 30.2)؛ يجب، بالتأكيد، إجراء هذا التحليل إذا شككنا في كون المركب جديداً.

ندرس من ثم بشكل منهجي، سلوك المركب تجاه بعض الكواشف. يسمح معرفة هذا السلوك، مع التحليل الكمي والذوبانية والمطيافية بتمييز المركب، بشكل عام، أي معرفة إلى أي طائفة ينتمي. يمكن أن نجد، مثلاً، أن المركب ألكان، أو ألكن، أو الدهيد، أو إستر.

والسؤال الذي يبرز هنا: أي ألكان هو؟ أو أي ألكن أي ألدهيد أو أي إستر؟ وللأجابة على هـذا السؤال، يجب أن نبحث في المراجع للتعرف على مركبات الطائفة التي ينتمي إليها مركبنا المجهول.

إذا وجدنا أن الصفات الفيزيائية لأحد المركبات مطابقة للصفات الفيزيائية لمركبنا المجهول، عندها سيكون الحظ جيداً بأن يكون المركبان متطابقين (متماثلين). ولتأكيد ذلك، نقوم بتحويل مركبنا هذا، بتفاعل كيميائي، إلى مركب جديد يسمى «مشتقاً»، ثم نبرهن أن هذا المشتق مطابق للمنتج المشتق، بالأسلوب نفسه ومن المركب الموصوف سابقاً.

ومن ناحية أخرى إذا لم نجد مركباً موصوفاً مسبقاً، تطابق صفاته الفيزيائية، وصفات مركبنا المجهول، عندها يكون بين أيدينا عمل صعب: إننا أمام مركب جديد، علينا تعيين بنيته والبرهان عليها. ويمكن أن نجري عملية تدرك وهي تقسيم الجزيء إلى أقسام (أجزاء) وتعيين هوية الأجزاء، ثم استقراء ما يجب أن تكون عليه البنية. نحاول، لتلمس أي برهان على البنية، تركيب مجهولنا بطريقة لا تترك شكاً حول بنيته.

مسألة 21.3 لقد كان آخر عمل (طُور) للبرهان على بنية ألكان مجهول، هو تركيبه عبر تفاعل ثنائي - ثالثي بوتيل الليثيوم مع بروميد نظامي البوتيل. ماذا يكون هذا الألكان؟

سوف نرى في الفصل السابع عشر، بعد أن نكون قد أصبحنا أكثر إلفةً لملامح البنية العضوية، كيف تتلاءم الطرائق المطيافية والأساليب العامة الموصوفة أعلاه.

34.3 تحليل الألكانات Analysis of alkanes

تمييز مركبٌ ما على أنه ألكان استناداً إلى نفي الوقائع.

بناءً على تحليل عنصري كمي، يبدي ألكان ما اختبارات سلبية من أجل جميع العناصر، ما عدا الكربون والهيدروجين. تظهر عملية الاحراق الكمي منه، غياب الأكسجين؛ وبالتالي يعطينا الاحتراق إذا أخذنا في حسباننا الوزن الجزيئي الصيغة الجزيئية (C_nH_{2n+2}) للألكان المعني.

لا يذوب الألكان في الماء، ولا يذوب في حمض ممدد أو أساس أو في حمض الكبريت المركز. (كما سنرى، فإن أغلب أنواع المركبات العضوية يذوب في واحد أو أكثر من هذه المحلات).

الألكان خامل تجاه أغلب الكواشف الكيميائية. تغيب في طبقة تحت الأحمر عصائب الامتصاص المميزة للزمر (أو المجموعات الذرية) الموجودة في طوائف المركبات العضوية الأخرى (مثل OH، C=O، C=C... الخ).

ومتى مُيّز المجهول على أنه ألكان، يبقى النصف الثاني من المشكلة وهي أن نجد أي ألكان هو؟

استناداً إلى صفاته الفيزيائية مثل نقطة الانصهار ونقطة الغليان والكثافة، وقرينة الانكسار والأكثر ثقة بينها وهو طيف تحت الأحمر وطيف الكتلة، يمكن تعيين هويته كغيره من الألكانات المدروسة قبلاً والمعروفة البنية.

إذا تبين أنه ألكان جديد، يمكن أن يصبح البرهان على بنيته عملاً صعباً. نحصل بالحرق وبتعيين الوزن الجزيئي على الصيغة الجزيئية. ونحصل على أدلة حول ترتيب الذرات بوساطة طيف تحت الأحمر وطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) (من الضروري، من أجل مركبات كالألكانات، أن نميل بشدة إلى الاعتماد على انعراج الأشعة السينية X—ray) وطيف الكتلة).

يتعلق البرهان الأخير بعملية تركيب (تحضير) المركب المجهول عبر طريقة يمكنها أن تؤدي، فقط، إلى بنية خاصة موصوفة.

(ستناقش عمليات التحليل الطيفي للألكانات في الفصل السابع عشر).

مسائل

1. اكتب الصيغة البنيوية لكل مما يلي:

(أ) 2،2،3،3-رباعي متيل البنتان

(ب) 2،3-ثنائي متيل البوتان

(جـ) 3،4،4،5-رباعي متيل الهبتان

(د) 4-إتيل، 3،4-ثنائي متيل الهبتان

(هـ) 4-إتيل 2،4-ثنائي متيل الهبتان

(و) 2،5-ثنائي متيل الهكسان

(ز) 3-إتيل، 2-متيل البنتان

(ح) 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان

(ط) 3-كلورو-2-متيل البنتان

(ي) 1،2-ثنائي برومو-2-متيل البروبان

2. ارسم الصيغة البنيوية، مع التسمية وفق IUPAC لكل مما يلي:

(أ) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$

(ب) $CH_3CBr_2CH_3$

(جـ) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$

(د) $(C_2H_5)_2C(CH_3)CH_2CH_3$

(هـ) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$

(و)
```
CH3CH2CHCH2CHCH2CH3
       |    |
      CH3  CH2CH2CH3
```

(ز) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$

(ح) $(CH_3)_2CClCH(CH_3)_2$

(ط) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(C_2H_5)_2$

(ي) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2C(C_2H_5)_2CH_3$

(ك) $(CH_3)_2CHC(C_2H_5)_2CH_2CH_2CH_3$

(ل)
```
      CH3     CH3
       |       |
CH3CH2CHCH2CHCHCH3
            |
            CH2CH2CH3
```

3. استخرج من التمرين (1) أو (2) ألكاناً يتصف بما يلي:

(أ) ليس لديه هيدروجين ثالثي (ب) لديه هيدروجين ثالثي واحد (جـ) لديه هيدروجينان ثالثيان (د) ليس لديه هيدروجين ثانوي (هـ) لديه هيدروجينان ثانويان (و) عدد الهيدروجينات الثانوية عنده يكون مساوياً لنصف ما لديه من الهيدروجينات الأولية.

4. استخرج من أي من المسألتين (1) و (2) ألكاناً يحوي (إذا وجد):

(أ) زمرة إيزو البروبيل واحدة

(ب) زمرتي إيزو البروبيل

(جـ) زمرة إيزو البوتيل واحدة

(د) زمرتي إيزو البوتيل

(هـ) زمرة ثانوي البوتيل واحدة

(و) زمرتي ثانوي البوتيل

(ز) زمرة ثالثي البوتيل واحدة

(ح) زمرتي ثالثي البوتيل

(ط) زمرة إيزو البروبيل وزمرة ثانوي البوتيل

(ي) زمرة ثالثي البوتيل وزمرة إيزو البوتيل

(ك) زمرة متيل، إتيل، نظامي البروبيل وثانوي البوتيل

5. ما هو الألكان أو الألكانات ذات الوزن الجزيئي (86) والتي تملك:

(أ) مشتقين وحيدي البروم (ب) ثلاثة (جـ) أربعة (د) خمسة (هـ) ما هو عدد المشتقات ثنائية البروم الممكنة في (آ)؛ (و) سم المشتقات ثنائية البروم في (هـ).

6. ما هو عدد المشتقات أحادية وثنائية وثلاثية الكلور الممكنة لحلقي البنتان؟ (البنية معطاة في الفقرة 2.13).

7. دون الرجوع إلى الجداول، رتب الهيدروكربونات الثالثية وفق تناقص نقاط الغليان (نقطة الغليان العليا في القمة ونقطة الغليان الأدنى في الأسفل).

(أ) 3،3-ثنائي متيل البنتان
(ب) نظامي الهبتان
(جـ) 2 ـ متيل الهبتان
(د) نظامي البنتان
(هـ) متيل الهكسان

8. اكتب معادلاتٍ موزونة وسم جميع المنتجات العضوية، للتفاعلات التالية:

(أ) بروميد إيزو البوتيل + Mg/ الإيتر
(ب)بروميد ثالثي البوتيل + Mg/ الإيتر
(جـ) منتج (آ) + H_2O
(د) منتج (ب) + H_2O
(هـ) منتج (آ) + D_2O
(و) كلوريد ثانوي البوتيل + Li، ثم CuI
(ز) منتج (و) + بروميد الإتيل

9. اكتب المعادلات اللازمة لتحضير نظامي البوتان من:

(أ) بروميد نظامي البوتيل
(ب) بروميد ثانوي البوتيل
(جـ) كلوريد الإتيل
(د) 1-البوتن $CH_3CH_2CH{=}CH_2$
(هـ) 2-البوتن $CH_3CH{=}CHCH_3$

10. ارسم جميع البنى المتوقعة نتيجة كلورة أحادية، في درجة الحرارة الاعتيادية لما يلي:

(أ) نظامي الهكسان
(ب) إيزو الهكسان
(جـ) 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان
(د) 2،2-ثنائي متيل البوتان

11. تنبأ عن نسب المنتجات في المسألة السابقة.

12. استناداً إلى قوة الروابط (الجدول 2.1)، أضف الجذور الحرة التالية إلى الترتيب الموجود في الفقرة (24.3).

(أ) جذر الفينيل $H_2C{=}CH\cdot$
(ب) جذر الألليل $H_2C{=}CH{-}CH_2\cdot$
(جـ) جذر البنزيل $C_6H_5CH_2\cdot$

اختبر إجابتك في الفقرة (15.16).

13. استناداً إلى إجابتك على المسألة (12) أوضح كيف يمكن أن يتوضع ما يلي في الترتيب الوارد في الفقرة (23.3) التي تبين سهولة انتزاع ذرات الهيدروجين:

(أ) هيدروجين فينيلي $CH_2{=}CH{-}H$
(ب) هيدروجين ألليلي $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}H$
(جـ) هيدورجين بنزيلي $C_6H_5CH_2{-}H$

اختبر إجابتك تجاه الوقائع في الفقرات (3.11 و 14.16).

14. (أ) يعد تفاعل ألدهيد ما مع كاشف غرينيار أسلوباً هاماً لتحضير الأغوال.
لماذا يجب تجفيف الألدهيد، بعناية فائقة، قبل إضافته إلى كاشف غرينيار؟
(ب) لماذا لا يمكن لأحد تحضير كاشف غرينيار من ($BrCH_2CH_2OH$)؟

15. تؤدي الكلورة بالجذور الحرة؛ لبروميد نظامي البروبيل أو بروميد إيزو البروبيل، إلى 1-بروميد-2-كلورو البروبان. وكلورة بروميد إيزو البوتيل أو بروميد ثالثي البوتيل، إلى 1-برومو-2-كلورو-2-متيل البروبان. ما الذي يبدو أنه قد حدث؟ هل هنالك نموذج لهذا التصرف؟

16. (أ) إذا زود صاروخ بالكيروسين والأكسجين السائل، ما هو وزن الأكسجين المطلوب من أجل كل ليتر كيروسين؟ (اعتبر أن الكيروسين ذو تركيب وسطي موافق لـ n-$C_{14}H_{30}$.
(ب) ما مقدار الطاقة المنطلقة من إحراق ليتر واحد من الكيروسين؟ (اعتمد 157 كيلو حريرة/مول من أجل كل زمرة $-CH_2-$ و186 كيلو حريرة/مول من أجل كل زمرة CH_3-).
(جـ) إذا كان ممكناً تزويد الصاروخ بالهيدروجين النقي، ما هو وزن الوقود اللازم لإنتاج المقدار نفسه من الطاقة، الموافق لليتر من الكيروسين، وما هي كمية الأكسجين الضرورية؟ (افترض H_2O منتجاً وحيداً).

17. بأي طريقتين كميتين يمكنك أن توضح أنّ المنتج المعزول من كلورة البروبان هو أحادي كلورو أو ثنائي كلورو البروبان؟ بيّن، تماماً، النتائج التي يمكنك توقعها من كلٍ من الطريقتين.

18. (أ) استناداً إلى بعض المعطيات، بما فيها طيف تحت الأحمر، يُتوقع أن يكون مركب ذو الصيغة ($C_{10}H_{22}$) هو 2، 7 ـ ثنائي متيل الأوكتان. كيف يمكنك تأكيد أو دحض هذه المحاولة لتوصيف بنيته؟

19. (أ) يضاف محلول يحوي كمية غير معلومة من الكحول المتيلي (CH_3OH) المذاب في نظامي الأوكتان إلى زيادة من يوديد متيل المغنزيوم المذاب في محل هو نظامي بوتيل الإيتر العالي نقطة الغليان. ينطلق غاز ويُجمع ويكون حجمه 1.04 مل (مصححة إلى STP). ما هو هذا الغاز؟ وكيف تشكل؟ ما هو وزن الكحول المتيلي المضاف إلى كاشف غرينيار؟

(ب) تضاف عينة زنتها (4.12ملغ) من كحول غير معلوم (ROH)، إلى يوديد متيل المغنزيوم، كما في السابق؛ ينطلق، هنا، (1.56mL) من غاز (مصححة إلى STP). ما هو الوزن الجزيئي للكحول (ROH)؟ اقترح بنية، أو أكثر، لهذا الكحول.

(جـ) تعطي عينة زنتها (1.79ملغ) من مركب وزنه الجزيئي حوالي (90) (1.34مل) من غاز (مصححة إلى STP). كم هو عدد الهيدروجينات الفعالة التي (هي حمضية) في الجزيء؟ افترض أن جميعها على شكل زمر $OH-$ اقترح بنية لهذا الكحول. (هذا مثال على طريقة «زيريو يتينوف» لتعيين الهيدروجين الفعال أو النشيط).

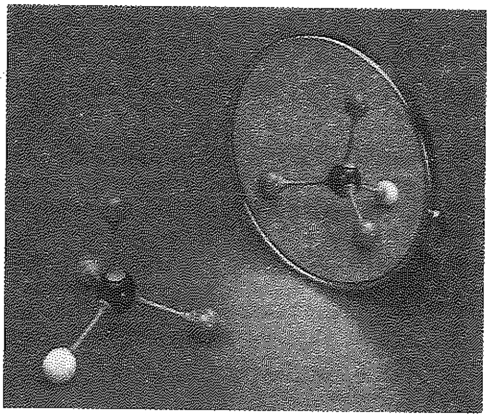
20. (أ) يعد بيروكسيد ثالثي البوتيل ثابتاً، وسائلاً من السهل التعامل معه ويستخدم كمصدر للجذور الحرة.

$$(CH_3)_3CO\text{–}OC(CH_3)_3 \xrightarrow[\text{أو ضوء}]{\text{130°س}} 2(CH_3)_3CO\cdot$$

إن مزيجاً من إيزو البوتان و (CCl_4) مستقر تماماً في الدرجة (130 - 140°س).

إذا أضيفت كمية قليلة من بيروكسيد ثالثي البوتيل إلى المزيج السابق، فإن تفاعلاً يحدث مؤدياً، بشكل رئيسي، إلى كلوريد ثالثي البوتيل والكلوروفورم. وتفصل كمية قليلة من كحول ثالثي البوتيل $(CH_3)_3COH$، (مكافئة لكمية البيروكسيد المستعملة). اكتب جميع الخطوات التي تشكل ما يمكن أن تكون آلية لهذا التفاعل.

(ب) لدى معالجة هيبوكلوريت ثالثي البوتيل $(CH_3)_3C–O–Cl$، بالأشعة فوق البنفسجية أو بحضور كمية قليلة من بيروكسيد، فإنه يتفاعل مع الألكانات مشكلاً كميات متساوية الجزيئات من كلوريدات الألكيل وكحول ثالثي البوتيل. أوضح جميع الخطوات المحتملة التي تجري آلية هذا التفاعل وفقها.



4

الكيمياء الفراغية I. Stereochemistry I.

المماكبات الفراغية Stereoisomers

1.4 الكيمياء الفراغية والتماكب الفراغي Stereochemistry and stereoisomerism

ذكرنا أن علم الكيمياء العضوية قد بني على العلاقة بين البنية الجزيئية والخواص، ويسمى الفرع من العلم، الذي يتعامل مع البنية ثلاثية الأبعاد الكيمياء الفراغية (من الكلمة اليونانية ستيريو وتعني جامد).

يعد التماكب الفراغي أحد مظاهر الكيمياء الفراغية. والمماكبات كما نذكر، مركبات مختلفة تملك الصيغة الجزيئية نفسها. يدعى النوع الخاص من المماكبات التي تختلف بعضها عن بعض، فقط، بالطريقة التي تتوجه فيها الذرات في الفراغ (ولكنها تتشابه من حيث ارتباط الذرات ببعضها) المماكبات الفراغية.

تختلف أزواج المماكبات الفراغية قليلاً في بنيتها وبالتالي في خواصها، ومن بين جميع القياسات الفيزيائية التي يمكن إجراؤها عليها، يوجد قياس واحد فقط يتضمن استعمال أداة خاصة ونوعاً غير عادي من الضوء، ويمكنه التمييز بينها. وعلى الرغم من التشابه الكبير بين هذه المماكبات، فإن وجودها يمدنا بواحدة من أهم الطرائق في دراسة آليات التفاعلات الكيميائية. وغالباً، ما يختار أحد هذه المماكبات للدراسة، لا لأنه يختلف عن المركبات العادية في كيميائية ثلاثية الأبعاد فحسب، بل لأنه يحضر بغية إيضاح ما تخبئه المركبات العادية. مرة أخرى، وبالرغم من التشابه الكبير، فإن أحد الزوجين المتماكبين يمكن أن يستخدم بوصفه مادة غذائية، أو مضاد حيوي، أو منشط قوي للقلب، في حين يكون المماكب الآخر عديم الفائدة.

كنا قد بدأنا دراستنا لفرع من الكيمياء الفراغية يدعى التحليل التهايؤي (الفقرات 3.3، 5.3). وسندرس في هذا الفصل كيف نتنبأ بوجود نوعين من المماكبات الفراغية يدعيان المتخايلات enantiomers واللامتخايلات (المماكبات الدياستيرية) diastereomers، وكيف نمثل ونعمم بُناها، وعموماً، كيف نقارن خواصها. وبعد ذلك سيتحول اهتمامنا عن ماهية هذه المماكبات إلى كيفية تشكلها، وكيفية عملها وماذا يمكنها أن تعلمنا. ولكن الكيمياء الفراغية تخترق الكيمياء العضوية، وسنعود إليها مراراً وتكراراً عبر ما تبقى من الكتاب، وذلك لإغناء معرفتنا بمفاهيم أساسية في

الكيمياء الفراغية، ومساعدتنا، ببساطة، على فهم كيف تجري التفاعلات الكيميائية.

2.4 عدد التماكب والكربون رباعي الوجوه Isomer number and tetrahedral carbon

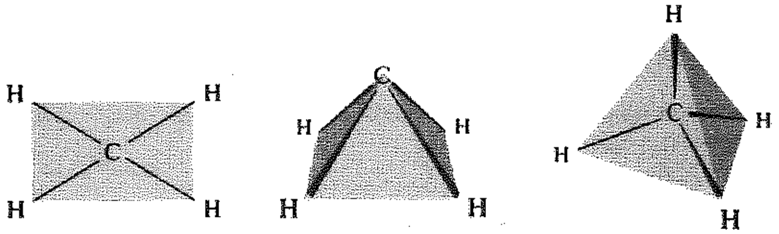
لنبدأ دراستنا للكيمياء الفراغية بدراسة الميتان وبعض منتجات استبداله البسيطة. يمكن أن يعد أي مركب يحتوي على كربون مرتبط بأربع ذرات أخرى، مهما كان معقداً، مشتقاً من الميتان، ويمكن تطبيق ما تعلمناه عن شكل جزيء الميتان على أشكال من الجزيئات أكثر تعقيداً.

أظهرت الدراسات التي استخدم فيها الانعراج الإلكتروني، وأشعة X والمطيافيات أن الكربون مرتبط بأربع ذرات، تتجه روابطها نحو رؤوس رباعي وجوه. وفي أوائل عام 1874 وقبل سنين عديدة من معرفة تعيين البنية الجزيئية، اقترح كل من ج.هـ. فانتهوف J. H. van't Hoff (سيما عندما كان طالباً في جامعة أوترخت) وج. أ. لوبل J. A. LeBel، مستقلاً أحدهما عن الآخر البنية الهرمية لذرة الكربون. وكان اقتراحهما مبنياً على مفهوم عدد التماكب.

من المعروف، من أجل أي ذرة Y، أنه لا يوجد سوى مادة واحدة فقط صيغتها CH_3Y. تعطي كلورة الميتان مركباً واحداً صيغته CH_3Cl؛ وتعطي برومته مركباً واحداً صيغته CH_3Br. وبصورة مشابهة فقد يعرف مركب واحد صيغته CH_3F، ومركب واحد صيغته CH_3I. والأمر هو نفسه، إذا لم تكن ذرة، بل مجموعة من الذرات (ما لم تكن الزمرة من التعقيد بحيث تبدي هي نفسها تماكباً)، فهناكمركب واحد فقط صيغته CH_3OH وواحد فقط صيغته CH_3COOH، وواحد فقط صيغته CH_3SO_3H.

ماذا يعني هذا الاقتراح بشأن ترتيب الذرات في الميتان؟ أنه يعني أن كل ذرة هيدروجين في الميتان مكافئة لأي ذرة هيدروجين أخرى فيه، بحيث أن استبدال أي منها يعطي المنتج نفسه. أما إذا لم تكن ذرات الهيدروجين في الميتان متكافئة، فإن استبدال كل واحدة منها سيعطي مركباً مختلفاً عن المركب الناتج من استبدال هيدروجين آخر ويتكون نتيجة لذلك منتجات استبدال متماكبة.

ما هي الطرائق التي يمكن وفقها ترتيب ذرات الميتان، بحيث تكون ذرات الهيدروجين الأربع فيه متكافئة؟ توجد ثلاثة نماذج للترتيب: (أ) ترتيب مستوى (I) يشغل الكربون فيه مركز مستطيل (أو مربع)، وتتوضع فيه ذرة هيدروجين عند كل رأس من رؤوسه؛ (ب) ترتيب هرمي (II) يشغر الكربون فيه قمة الهرم، بينما ذرات الهيدروجين تقع على رؤوس القاعدة المثلثية (جـ) ترتيب رباعي الوجوه III وفيه يشغل الكربون مركز رباعي الوجوه، بينما تتوضع ذرة هيدروجين عند كل رأس من رؤوسه.



I II III

كيف نعرف أن كل ترتيب من هذه الترتيبات يمكن أن يعطي مادة واحدة صيغتها CH_3Y؟ من المعروف في مسائل كهذه أنه يمكن التوصل إلى الجواب باستعمال النماذج الجزيئية (يمكن استعمال قطع شمعية ونكاشات أسنان في صنع نماذج جزيئية (مثل I وII لأن الزوايا الرابطية في النماذج الجزيئية العادية لا تكون مناسبة). فيمكننا مثلاً صنع نموذجين

متشابهين من I، يمكننا في أحدهما استبدال ذرة مختلفة Y بذرة الهيدروجين العليا اليمينية، يمكن تمثيل Y بكرة أو قطعة شمعية مختلفة اللون؛ بينما نبدل في النموذج الآخر، وبصورة مشابهة، ذرة الهيدروجين السفلى اليمينية. ثم ننظر بعد ذلك هل النموذجان الناتجان متطابقين أم لا. أو نرى هل يمكن بالعمل اليدوي، دون تشكيل روابط أو تحطيمها، صنع نماذج تتطابق في جميع أجزائها. إذا كان النموذجان قابلين للانطباق فإنهما يمثلان ببساطة جزيئين للمركب نفسه؛ أما إذا كانا غير قابلين للانطباق فإنهما يمثلان جزيئين من مركبين مختلفين هما بالتعريف مماكبان يملكان الصيغة الجزيئية نفسها. وأي هيدروجين نبدله في I (أوII أوIII) يؤدي إلى البنية نفسها، يمكن أن نحصل من أي ترتيب آخر غير التراتيب الثلاثة المذكورة على أكثر من بنية واحدة.

وطالما أن الأمر يتعلق بمركبات صيغتها CH_3Y، فإن عدد التماكب يحدد بنية الميتان بواحدة من هذه الإمكانيات الثلاث.

مسألة 1.4 ما هو المماكبات الممكنة ذات الصيغة CH_3Y إذا كان الميتان هرماً ذا قاعدة مستطيلة؟ ما هي هذه المماكبات؟ (إذا صادفتك الآن أي متاعب في هذا السؤال، حاول الحل مرة أخرى بعد دراستك الفقرة 7.4).

ويوجد مركب واحد صيغته CH_2YZ لأي ذرة Y، ولأي ذرة Z، تعطي هلجنة الميتان، مثلاً، مركباً واحداً صيغته CH_2Cl_2 ومركباً واحداً صيغته CH_2Br_2 ومركباً واحداً صيغته CH_2ClBr.

من بين هذه البنى الثلاث الممكنة للميتان تتوافق، فقط، البنية الرباعية الوجوه مع هذا الدليل.

مسألة 2.4 ما عدد المماكبات الممكنة ذات الصيغة CH_2YZ المتوقعة لكل من بنى الميتان الآتية؟ (أ) البنية I الحاوية ذرة كربون في مركز مستطيل؛ (ب) البنية I الحاوية ذرة كربون في مركز المربع؛ (ج) البنية II، (د) البنية III.

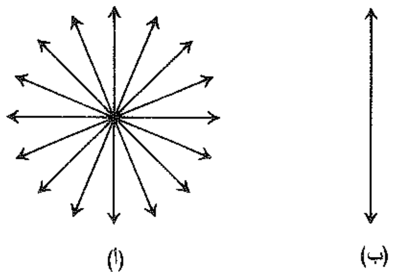
وهكذا تتوافق البنية رباعية الوجوه للميتان، وحدها فقط، مع دليل عدد التماكب. صحيح أنه دليل سلبي إذ يمكن للمرء أن يجادل ويفترض حتى بوجود ممكبات لم تعزل قبلاً، ولم يكشف عنها، بسبب عدم كفاءة التقنيات المخبرية. ولكن، كما قلنا سابقاً فإن أي مركب يحتوي على كربون مرتبط إلى أربع ذرات يمكن أن يكون مشتقاً من الميتان؛ وقد وجد في تحضير المئات والآلاف من هذا النوع من المركبات أن عدد المماكبات الناتج يتوافق دائما مع مفهوم ذرة الكربون رباعية الوجوه.

يوجد دليل إضافي إيجابي يتعلق بالكربون رباعي الوجوه: هو وجود نوع من المماكبات (المتخايلات) التي يمكن التنبؤ عنها لمركبات صيغتها CWXYZ وقد أقنع وجود المتخايلات فانتهوف ولوبل بأن ذرة الكربون هي رباعية الوجوه. ولكن لفهم ما هي هذه المتخايلات، علينا أولاً أن نتعرف خاصية تدعى الفعالية الضوئية.

3.4 الفعالية الضوئية. مستوي الضوء المستقطب Optical activity. Plane–polarized light

يمتاز الضوء بخواص معينة، يمكن فهمها جيداً، إذا نظرنا إليه بصفته ظاهرة موجية، تحدث الاهتزازات فيها عمودية على اتجاه مسار الضوء.

يوجد عدد لا نهائي من المستويات المارة عبر خط انتشار الضوء، ويهتز الضوء العادي في جميع هذه المستويات. إذا نظرنا إلى شعاع ضوء المصباح flashlight مباشرة، فإننا نرى أن جميع الاهتزازات تكون عمودية على الخط الواصل بين العين والنقطة الضوئية على الورقة. ويبين الشكل 1.4 نوع الاهتزازات الحادثة بصورة تخطيطية.



الشكل 1.4 : تمثيل تخطيطي لـ (أ) الضوء العادي، (ب) الضوء المستقطب. الضوء يسير عمودياً على الورقة؛ الاهتزازات تكون في مستوي الورقة.

الضوء المستقطب هو الضوء الذي تحدث اهتزازاته في واحد فقط من هذه المستويات الممكنة. إذ يحول الضوء العادي إلى ضوء مستقطب بإمراره عبر عدسة مصنوعة من مادة معروفة تدعى البولارويد أو تقليدياً يمرر عبر قطع من الكالسيت (وهي بلورات خاصة من $CaCO_3$) مرتبة بحيث تعطي ما يدعى بموشور نيكول.

المادة الفعالة ضوئياً هي تلك المادة التي تدوّر مستوي الضوء المستقطب. عندما يمر الضوء المستقطب، الذي يهتز في مستو معين، عبر مادة فعالة ضوئياً ينفذ منها مهتزاً في مستو مختلف.

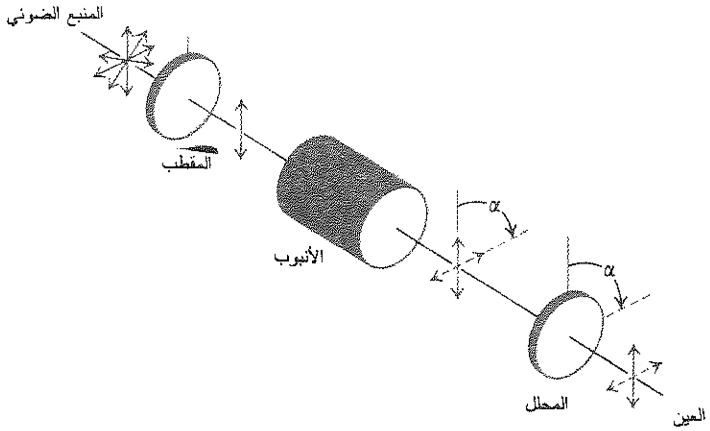
4.4 مقياس الاستقطاب The polarimeter

كيف يمكن الكشف عن تدوير مستوي الضوء المستقطب هذا؛ أي ما يسمى بالفعالية الضوئية؟ يكشف عن هذه الفعالية الضوئية وتقاس بجهاز يدعى مقياس الاستقطاب الذي يبين الشكل 2.4 مخططاً له. وهو يتألف من مصدر ضوئي وعدستين (بولارويد أو نيكول) يوضع بينهما أنبوب توضع فيه المادة المطلوبة اختبار فعاليتها الضوئية. وقد رتبت بحيث يمر الضوء عبر أحدها (المقطب)، ثم عبر الأنبوب ويمر عبر العدسة الثانية (المحلل) وأخيراً يصل إلى عين المراقب. عندما يكون الأنبوب فارغاً، نجد أن الإضاءة العظمى تصل إلى العين عندما تكون العدستان مرتبتين بحيث تسمحان بمرور الضوء المهتز في المستوي نفسه. إذا دورنا العدسة الأقرب إلى العين، نجد أن الضوء يخبو، ويصل إلى النهاية الصغرى عندما تكون العدسة، متعامدة مع الوضع الذي كانت عليه سابقاً.

لنضبط العدستين بحيث تمر عبرهما الكمية العظمى من الضوء (عملياً الكشف عن الكمية الصغرى للضوء أسهل من الكشف عن الكمية العظمى، وإن كان المبدأ يبقى نفسه). نضع الآن العيّنة المعدة للاختبار في الأنبوب. إذا لم تؤثر المادة في مستوي الاستقطاب، تبقى نفوذية الضوء في نهايتها العظمى، ويقال عن المادة أنها غير فعالة ضوئياً.

من ناحية أخرى، إذا أدارت المادة مستوي الاستقطاب، عندها يجب تدوير العدسة الأقرب إلى العين كي تتوافق مع مستوي الاستقطاب الجديد للضوء ، بحيث تكون نفوذية الضوء ، مرة أخرى أعظمية، ويقال، عندئذ، عن المادة أنها فعالة ضوئياً.

إذا كان دوران المستوي، وبالتالي دوران العدسة، نحو اليمين (باتجاه عقارب الساعة)، تكون المادة «يمينية التدوير dextrorotatory» (ديكسترو تعني في اللاتينية يمين) أما إذا كان الدوران نحو اليسار (عكس عقارب الساعة) تكون المادة «يسارية التدوير levorotatory» (ليفو تعني في اللاتينية يسار).



الشكل 2.4 : تمثيل تخطيطي لجهاز استقطاب. الخط المستمر: قبل التدوير، الخط المتقطع: بعد التدوير. زاوية التدوير هي α

يمكننا معرفة ليس فقط أن المادة قد دورت المستوي، وفي أي إتجاه، بل يمكننا أيضاً تعيين مقدار هذا التدوير. يعين مقدار التدوير بعدد الدرجات التي علينا تدوير العدسة بها بحيث تتوافق مع الضوء، وقد استخدم الرمزان (+) و(−) للدلالة على التدوير نحو اليمين ونحو اليسار على الترتيب.

يدوّر حمض اللبن المستخلص من النسيج العضلي (الفقرة 7.4). مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، ولذلك يعرف بحمض اللبن اليميني أو (+)−حمض اللبن. وكذلك فإن 2−متيل−1−البوتانول الناتج من زيت الفيوزيل fusel oil (وهو منتج ثانوي يتكون عند تخمر النشاء إلى كحول إتيلي) يحرف الضوء نحو اليسار وهو يدعى بـ 2−متيل−1−بوتانول اليساري، أو (−)−2−متيل1−البوتانول.

5.4 التدوير النوعي Specific rotation

بما أن التدوير الضوئي الذي يعنينا، ناتج عن جزيئات مفردة من المركب الفعال ضوئياً، فإن مقدار التدوير يتعلق بعدد الجزيئات التي يواجهها الضوء أثناء مروره عبر الأنبوب.

سيواجه الضوء عند مروره عبر أنبوب طوله 20 سم ضعف عدد الجزيئات عند مروره بأنبوب طوله 10 سم ويكون مقدار التدوير بالتالي أكبر بمرتين. إذا كان المركب الفعال ضمن محلول، فإن عدد الجزيئات التي يواجهها الضوء يتعلق بالتركيز. فمن أجل أنبوب ذي طول معين ويحوي محلولاً تركيزه 2 غرام في 100 مل من المذيب يواجه الضوء عدداً من الجزيئات يساوي ضعف العدد الذي يواجهه في أنبوب له الطول نفسه ويحوي محلولاً تركيزه 1 غرام في 100 مل من المذيب ويكون مقدار التدوير بالتالي أكبر بمرتين. وقد وجد أن مقدار التدوير واتجاهه من الخواص المميزة لكل مركب ذي فعالية ضوئية وذلك بناء على الملاحظات التجريبية المتعلقة بطول الأنبوب وتركيز المركب في المحلول.

يعرف التدوير النوعي بأنه عدد درجات التدوير الملاحظ عند استعمال أنبوب طوله 1 دسم (10 سم)، وتصل كمية المركب المدروس إلى 1 غرام في 1 مل. يجري حساب التدوير النوعي، عادة، باستخدام أنابيب ذات أطوال أخرى وكذلك تراكيز مختلفة. ويستعمل في حساب المعادلة الآتية:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times d}$$

$$\text{التدوير النوعي} = \frac{\text{التدوير الملاحظ بالدرجات}}{\text{الطول (دسم)} \times \text{التركيز غرام/مل}}$$

حيث تمثل d كثافة السائل النقي أو تركيز المحلول.

إن التدوير النوعي خاصة من الخواص المميزة للمركب مثل نقطة انصهاره أو نقطة غليانه أو كثافته أو قرينة انكساره وهكذا فإن التدوير النوعي لـ 2-متيل-1-البوتانول الناتج من زيت الفيوزيل هو:

$$[\alpha]_D^{20} = -5.90°$$

وهنا يشير الرقم 20 إلى درجة الحرارة و D إلى طول موجة الضوء المستعمل في القياس (D هو خط الصوديوم، 5893 Å).

مسألة 3.4 يبلغ تركيز الكوليسترول في الكلوروفوم (6.15 غ) في 100 مل من المحلول. (أ) وضع قسم من هذا المحلول في أنبوب مقياس استقطاب طوله 5 سم، فلوحظ تدوير مقداره (– 1.2°) أحسب التدوير النوعي للكوليسترول. (ب) ما هو مقدار التدوير الذي تتوقعه، إذا وضع المحلول نفسه في أنبوب طوله 10 سم.
(جـ) ما هو مقدار التدوير الذي تتوقعه إذا مددنا 10 مل من المحلول إلى 20 مل، ثم وضعناه في أنبوب طوله 5 سم.

مسألة 4.4 وضعت في أنبوب مقياس استقطاب طوله 10 سم عينة من سائل نقي، فلوحظ تدوير مقداره +45°. كيف يمكنك أن تؤكد أن [α] هي في الحقيقة +45°، وليس –315°؟ وأن مقدار [α] هو ليس 405° أو ليس 765°؟

6.4 التخايل: اكتشافه Enantiomerism: the discovery

اكتشفت الفعالية الضوئية التي نتكلم عنها، في عام 1815 في الكلية الفرنسية. وقد اكتشفها العالم الفيزيائي ج.ب. بيوت (J. B. Biot).

في العام 1848 سجل لويس باستور L. Basteur الكيميائي في المدرسة العليا في باربس مجموعة من الملاحظات، التي سمحت له بعد عدة سنوات بطرح فرضية كانت الأساس في الكيمياء الفراغية.

كان باستور آنذاك شاباً، عندما قدم إلى المدرسة العليا من الكلية الملكية في البيزانصون (حيث حاز على الشهادة الثانوية في العلوم بمعدل متوسط في الكيمياء)، وبعدها حصل على شهادة الدكتوراة في العلوم. وبغية زيادة خبرته في علم البلورات قام بإعادة عمل أحد الكيميائيين الذين سبقوه على حمض الطرطريك، حيث وجد شيئاً لم يلاحظه أحد من قبل. فقد لاحظ أن طرطرات الصوديوم والأمونيوم غير الفعالة ضوئياً توجد على هيئة مزيج من نوعين مختلفين من البلورات، أحدهما خيال الآخرفي المرآة. واستطاع بعناية وصبر فصل المزيج إلى نوعين من البلورات الإبرية piles الدقيقة، مستخدماً عدسات يدوية وملقط، وقد وجد أن أحد نوعي هذه البلورات يمينياً والنوع الآخر يسارياً.وينجز الفصل بنفس الطريقة التي يقوم فيها المرء بفصل القفازات اليمنى عن اليسرى والمتكدسة معاً في مستودع للتخزين. ومع أن المزيج الأساسي عديم الفعالية الضوئية، إلا أن كل نوع من البلورات يعطي عند إذابته في الماء محلولاً فعالاً ضوئياً! زد على ذلك أن التدوير النوعي لهما هو نفسه ولكن في اتجاهين متعاكسين، وهذا يعني أن أحدهما يدور مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، في حين يدور الآخر نحو اليسار بنفس زاوية التدوير. ويكون المركبان متوافقان في جميع خواصهما الأخرى.

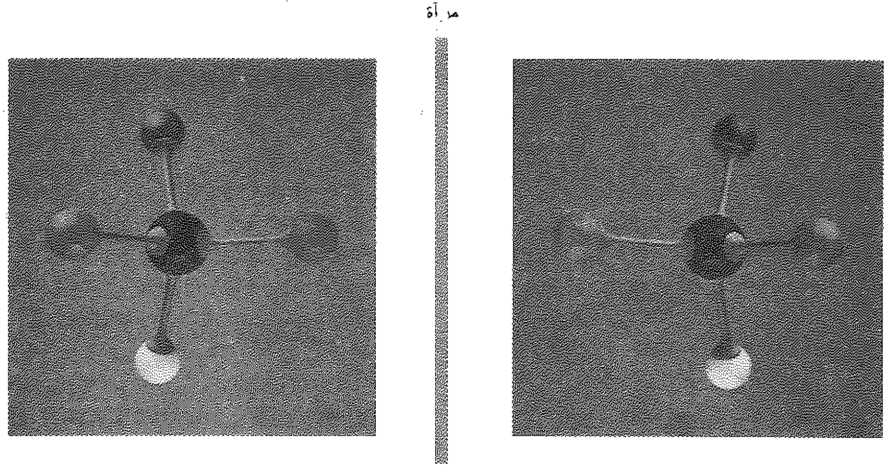
وبما أن باستور لا حظ التدوير الضوئي يحدث في محلول، فقد إستقرأ أن ذلك خاصية مميزة للجزيئات، وليس

للبلورات. وعندها افترض أن الجزيئات المكونة للبلورات، مثلها في ذلك مثل نوعي البلورات، تكون بعضها خيالات بعضها الآخر في المرآة. وقد اقترح وجود مماكبات تختلف عن بعضها بكون أحدها خيال الآخر في المرآة، وتختلف خواصها باختلاف اتجاه تدوير الضوء المستقطب فقط.

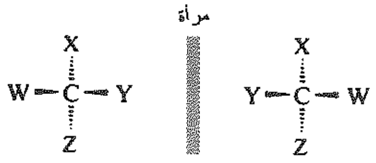
بقي الأمر كذلك حتى جاء لوبل وفانتهوف، باقتراحهما أن البنية رباعية الوجوه لذرة الكربون، لا تعلل فقط حسب غياب مماكبات الصيغة CH_3Y وCH_2YZ، بل تعلل أيضاً وجود مماكبات متخايلة كما في حالة حموض الطرطريك التي درسها باستور.

7.4 التخايل والكربون رباعي الوجوه Enantiomerism and tetrahedral carbon

دعنا نقنع أنفسنا بوجود مثل هذه المماكبات المتخايلة. لنصنع، بدءاً من الترتيب رباعي الوجوه للميتان، نموذجاً للمركب CWXYZ مستخدمين كرات مختلفة الألوان لتمثيل الذرات أو الزمر W وX وY وZ. لنتخيل أننا وضعنا هذا النموذج أمام مرآة (الصفحة الأولى من هذا الفصل)، لنبن نموذجاً ثانياً مماثلاً للنموذج الأول الذي تظهره المرآة. يصبح لدينا الآن نموذجان يشبهان ما هو ظاهر في الشكل:



يمكن تمثيلهما، كما يلي باستخدام الصيغ الإسفينية المستمرة والمتقطعة، نمثلها:



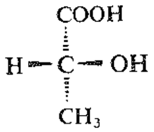
غير طبوقين: متماكبين

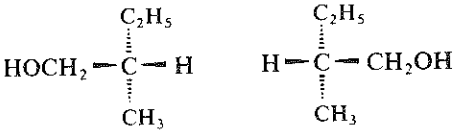
رأينا سابقاً (الشكل 2.2) أن الأسفين المستمر يعبر عن رابطة تقترب منا خارجة من مستوي الورقة، في حين يعبر الأسفين المتقطع عن رابطة تبتعد عنا متجهة خلف مستوي الورقة (ويعبر الخط العادي عن رابطة تقع في مستوي الورقة).

والآن هل هذان الشكلان قابلان للانطباق؟ لا، فمهما حاولنا تدويرهما أو فتلهما، دون كسر أي رابطة، فإن زمرتين من أي من الشكلين تنطبقان على مثيلتيهما من الشكل الآخر، دون أن تتمكن الزمرتان الأخريان فعل ذلك. (يمكننا فعل الشيء نفسه بالصيغ الإسفينية في الصورة التخيلية). وهكذا فإن النموذجين غير قابلين للانطباق، ولذلك فهما يمثلان

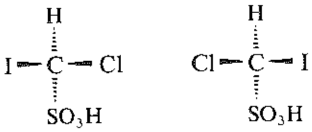
مماكبين لهما الصيغة CWXYZ.

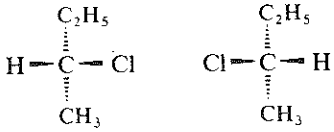
وكما هو متوقع فإن المماكبات التي هي خيال بعضها في المرآة هي موجودة فعلاً. وهناك آلاف المركبات المعروفة إلى جانب حموض الطرطريك، نذكر منها على سبيل المثال: مماكبي حمض اللبن، ومماكبي 2-متيل-1-البوتانول.


حمض اللاكتيك


2-متيل -1- البوتانول

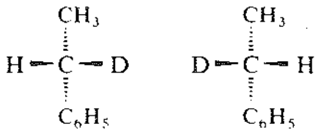
ومماكبين لحمض كلورو يودو ميتان السلفونيك وكذلك اثنين لمركب كلوريد ثانوي البوتيل.


حمض كلورويودوميتان السلفونيك

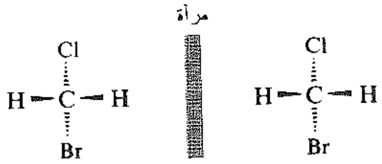

كلوريد ثانوي البوتيل.

وكما نرى فإن بنية كل زوجين مما سبق تكونان متخايلتين في المرآة ويمكننا التأكد باستخدام النماذج أن بنيتي كل زوجين تكونان غير قابلتين للانطباق ، ولذلك فهما تمثلان مماكبين (وفي الواقع كنا قد تأكدنا من ذلك سابقاً، حيث أن النماذج التي صنعناها لـ CWXYZ يمكن بالطبع صنع مثيلاً لها للمتخايلات التي مر ذكرها).

حتى هذه النقطة لا تدعو الحاجة لمعرفة كيمياء تلك المركبات، أو حتى معرفة ما ترمز إليه بنية مجموعة معينة من الأحرف (مثل COOH- أو CH_2OH-). يمكننا أن نقرر متى تكون الذرات أو الزمر هي نفسها أو مختلفة عن بعضها. كما يمكننا أن نقرر هل النموذج قابل للانطباق على خياله في المرآة أم لا. حتى أن نظيري العنصر نفسه، مثل البروتيوم (الهيدروجين العادي، H) والديتريوم (الهيدروجين الثقيل، D) يكونان مختلفين اختلافاً كافياً يسمح بالكشف عن وجود التماكب.


α-ديتيريوإتيل البنزين

يجب أن نتذكر أن كل شيء (ما عدا الأشباح طبعاً) له خيال في المرآة بما في ذلك الجزيئات. غير أن غالبية الجزيئات تقبل الانطباق على خيالها في المرآة، ونذكر منها، مثلاً، برومو كلوروالميتان، ولذلك لا تبدي هذا التماكب التخايلي.


بروموكلورو الميتان
طبوقان: غير متماكبين

تدعى المماكبات التخايلية المتخايلات (الأنانتيوميرات). وبما أنها تختلف عن بعضها بالطريقة التي تتجه فيها

الذرات في الفراغ، فإن المتخايلات تنتمي إلى صنف عام يدعى المماكبات الفراغية. والمماكبات الفراغية التي ليست متخايلة تدعى المماكبات اللاتخايلية diasteroisomers. وهكذا يمكن تصنيف أي مماكبين فراغيين على أنهما مماكبين تخايليين أو لاتخايليين، وهذا يتوقف على هل أحدهما خيال الآخر في المرآة أم لا.

تؤدي عدم قابلية انطباق خيالات المرآة التي تقود إلى وجود المتخايلات، كما سنرى، إلى إعطاء هذه الخيالات فعاليتها الضوئية. ولن نستفيد من عبارة المماكب الضوئي، لأنه من الصعب تعريفه ولأن فائدته مشكوك فيها، وبالفعل يستعمل هو غالباً دون تحديد.

8.4 التخايل والفعالية الضوئية Enantiomerism and optical activity

لا تدوّر أغلب المركبات مستوي الضوء المستقطب. ولكن كيف يتمكن بعضها من فعل ذلك. أنه ليس الانتماء إلى طائفة كيميائية خاصة، إذ أن المركبات الفعالة ضوئياً موجودة في جميع الطوائف ولمعرفة البنية الخاصة التي تؤدي إلى الفعالية الضوئية،لنلق نظرة أكثر قرباً على ما يحدث عند مرور الضوء المستقطب عبر عيّنة من مركب وحيد ونقي.

عندما يمر شعاع الضوء المستقطب عبر جزيء منفرد، فإنه يعاني مقداراً ضئيلاً جداً من التدوير، بسبب التآثر مع الدقائق المشحونة في الجزيء. وفي كل لحظة تقريباً، يتغير اتجاه التدوير ومقداره حسب اتجاه الجزيء بالنسبة للشعاع.

وفي معظم المركبات وبسبب التوزع العشوائي للعدد الكبير من الجزيئات المكونة حتى لأصغر عيّنة من مركب وحيد ونقي، فإنه يوجد لكل جزيء يصادفه الضوء جزيئاً آخر مشابهاً له موجهاً بحيث يكون خيال الأول في المرآة وبالتالي فهو يفني التأثير الأول.وتكون المحصلة النهائية عدم وجود تدوير أي عدم وجود فعالية ضوئية. وهكذا فإن عدم الفعالية الضوئية ليست خاصة مميزة للجزيئات المفردة، بل هي خاصة أكثر تمييزاً للتوزع العشوائي للجزيئات التي يمكن أن يكون بعضها خيالات بعضها الآخر في المرآة.

يتطلب عدم الفعالية الضوئية أن يكون جزيء من مركب ما خيال الآخر في المرآة. ولكننا وجدنا في حالة خاصة من المركب CWXYZ (الفقرة 7.4) جزيئاً خياله في المرآة ليس جزيئاً آخر مماثلاً له بل جزيئاً من مركب متماكب معه ومختلف عنه. وفي عيّنة نقية من متخايل وحيد لا يوجد جزيء يمكنه أن يكون خيال الآخر في المرآة، وبالتالي لا يحدث إفناء للتدوير، وتكون المحصلة النهائية فعالية ضوئية. وهكذا فإن عدم انطباق المتخايلات هو الذي يؤدي إلى التخايلية وهو المسؤول عن الفعالية الضوئية.

9.4 التنبؤ بالتخايلية. الكيرالية Prediction of enantiomerism. Chirality

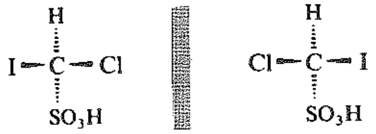
تكون الجزيئات التي لا تنطبق على خيالها في المرآة جزيئات كيرالية. والكيرالية هي الشرط اللازم والكافي لوجود المتخايلات. وهذا يعني أن أي مركب تكون جزيئاته كيرالية يمكنه أن يوجد على شكل متخايلات، وإن مركباً تكون جزيئاته غير كيرالية لا يمكنه أن يوجد على شكل متخايلات.

وعندما نقول أن جزيئاً ما وخياله في المرآة قابلان للانطباق فهذا يعني - في ذهننا - أنه إذا استطعنا إحضار الخيال من خلف المرآة وكأنه حقيقي فإن جميع أجزائه يجب أن تتطابق مع مثيلاتها في الجزيء الأصلي. ولكي نقرر هل جزيء ما كيرالي أو غير كيرالي، يجب أن نصنع له نموذجاً، ونصنع نموذجاً آخر لخياله في المرآة، ثم نرى هل يمكننا تحقيق التطابق بينهما، هذا هو الأسلوب الأكثر أماناً، طالما أنه يعطينا الجواب الصحيح بصورة مطلقة. إنه الأسلوب الذي يجب استخدامه حتى عندما نواجه نوعاً جديداً من المركبات.

بعد أن أصبحنا متآلفين مع النماذج نفسها، نستطيع أن نرسم الصيغ الإسفينية wedge التي تمثلها، ثم نحاول ذهنياً

إجراء التطابق بينها. سنجد أن بعضها غير قابل للانطباق كما في المثال التالي:

مرآة



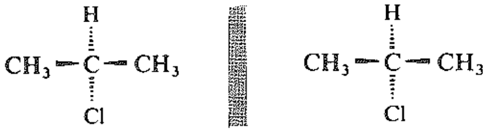
حمض كلورويودو ميثان السلفونيك

غير طبوقين: متخايلان

وتعد هـذه الجزيئات كيرالية، ونحن نعلم أن حمض كلورويودوميثان السلفونيك يمكن أن يكون على هيئة متخايلات لها البنى المصنوعة أو المرسومة أعلاه.

ونجد البعض الآخر قابلاً للانطباق وفيما يلي مثال على ذلك:

مرآة



كلوريد إيزو البروبيل

طبوقان: لا متخايلان

إن هذه الجزيئات غير كيرالية، ونحن نعلم أن كلوريد إيزو البروبيل لا يمكنه أن يكون على هيئة متخايلات.

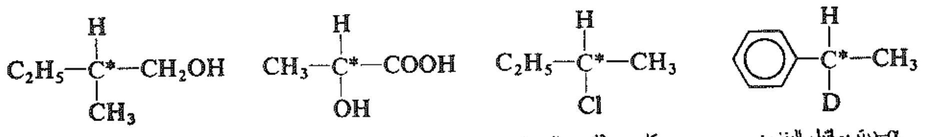
«نسمي أي شكل هندسي، أو أي مجموعة من النقاط، كيرالياً، ونقول إنه يتصف بالكيرالية، إذا كان خياله في المرآة، والمحقق ذهنياً، لا ينطبق على الشكل نفسه». (Lord Kalvin,1893.).

اقترح كيهن Kahn واينغولد Inyold وبيرلوغ Perlog عام 1964 (انظر الفقرة 14.4) أن الكيميائيين يستعملون عبارتي «كيرالي» و«كيرالية» كما عرفهما كالفن. واستناداً إلى الكلمة اليونانية «cheir» التي تعني «يد» فإن الكيرالية chirality تعني «اليدوية». ويعود استعمال هاتين العبارتين إلى الزوجين التخايليين الماثلين أمامنا دائماً وهما يدانا الاثنتان. كان هناك قول واسع الانتشار لتعابير كالفن التي حلت محل التعبيرين القديمين «عديم التناظر dissymmetric» و«عدم التناظر dissymmetry» وحلت كذلك محل التعبيرين الأكثر قدماً والأقل دقة «لامتناظر asymmetric» و «اللاتناظر asymmetry»، علماً بأنه يمكن للمرء أن يتوقع مصادفة التعابير القديمة في المراجع الكيميائية القديمة.

ومهما كانت التسمية التي نطلقها فإن عدم انطباق الجزيء على خياله في المرآة يعد الشرط اللازم والكافي لوجود التخايلية، وكذلك فإن الشرط اللازم، ولكنه غير الكافي لوجود الفعالية الضوئية (انظر الفقرة 13.4).

10.4 المركز الكيرالي The chiral center

إن جميع الجزيئات التي تحدثنا عنها سابقاً كانت من النوع CWXYZ. وهذا يعني أنه يوجد في كل جزيء ذرة كربون (C*) ترتبط بأربعة متبادلات مختلفة.



α-ديتريوإثيل البنزين — كلوريد ثانوي البوتيل — حمض اللاكتيك — 2-متيل -1- البوتانول

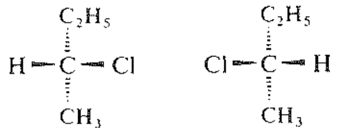
يدعى الكربون المرتبط بأربع زمر مختلفة المركز الكيرالي. (يدعى أحياناً الكربون الكيرالي، وذلك عندما يكون تمييزه عن الآزوت الكيرالي والفوسفور الكيرالي...إلخ ضرورياً).

يكون الكثير من الجزيئات (وليست كلها) التي تحوي مركزاً كيرالياً كيرالية. ويكون الكثير من الجزيئات الكيرالية (وليس كلها) حاوياً مركزاً كيرالياً.

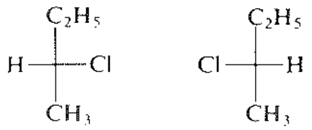
توجد جزيئات حاوية مراكز كيرالية ولكنها غير كيرالية (الفقرة 18.4). (مثل هذه الجزيئات غير كيرالية تحوي أكثر من مركز كيرالي. إذا وجد في الجزيء مركز كيرالي واحد فإننا نستطيع أن نؤكد أن الجزيء كيرالي).وهناك جزيئات كيرالية لا تحتوي على مراكز كيرالية (انظر مثلاً، المسألة 10 من مسائل نهاية الفصل 11).

إذاً لا يعد وجود مركز كيرالي أو عدم وجوده، دليلاً قاطعاً على وجود الكيرالية. ومع ذلك فإن غالبية الجزيئات الكيرالية التي سندرسها تملك مراكز كيرالية، وسيكون مفيداً لنا أن نبحث عن مثل هذه المراكز، فإذا وجدنا مركزاً كيرالياً لديها وجب عندئذ أن يكون الجزيء كيرالياً، وعليه يمكن أن يكون على هيئة متخايلات. سوف نتعلم لا حقاً (الفقرة 18.4) نوعاً من الجزيئات يمكن أن تكون غير كيرالية، على الرغم من وجود مراكز كيرالية. ومثل هذه الجزيئات تحتوي على أكثر من مركز كيرالي واحد.

بعد أن تعودنا على استخدام النماذج والصيغ الإسفينية، فإنه يمكننا استخدام حتى تمثيلات أكثر بساطة للجزيئات التي تحوي مراكز كيرالية والتي يمكن تمثيلها بسرعة. أنها أكثر الطرائق خطورة، ومع ذلك، يجب استخدامها لإعطاء الأجوبة الصحيحة. نرسم، ببساطة، خطين متصالبين ونضع على النهايات الأربع الزمر الأربع المرتبطة بالمركز الكيرالي.من الواضح أن المركز الكيرالي متوضع عند نقطة تقاطع الخطين. وقد وافق الكيميائيون على أن رسماً كهذا يمثل بنية خاصة: تمثل الخطوط الأفقية الروابط المقتربة منا خارجة من مستوي الورقة، بينما تمثل الخطوط الشاقولية الروابط المبتعدة عنا متجهة إلى خلف مستوي الورقة. وهذا ما توضحه الأشكال الآتية:



يمكن تمثيلها على نحو



عند اختبار قابلية انطباق هذين التمثيلين المستويين، اللذين يعدان تمثيلاً ثنائي البعد لأشياء ثلاثية الأبعاد، يجب علينا إتباع بعض الأساليب المعينة، والانصياع لبعض القواعد.

أولاً، نستعمل هذا النوع من التمثيل، فقط، لجزيئات تحوي مركزاً كيرالياً. ثانياً، نرسم أحدهما ثم نرسم الثاني خيالاً للأول في المرآة. (إذا رسمت هذه الصيغ عشوائياً، فقد يقود ذلك إلى استقراءات مثيرة وخاطئة تماماً بشأن عدد المماكبات. ثالثاً، يمكن زلقها ذهنياً، أو تدويرها طرفاً لطرف، إلا أنه لا يجوز تحريكها من مستوي الورقة. يعد استخدام هذا النوع من التمثيل بحذر أمراً مريحاً، ومع ذلك فهو ليس معصوماً عن الخطأ، وفي الحالات المشكوك فيها، فإنه يجب استعمال النماذج أو الصيغ الإسفينية.

مسألة 5.4 بين مستخدماً الصيغ المتصالبة أي من المركبات الآتيــة يمكـن أن يكـون كيرالياً. تـأكد مـن إجـابتك باستخدام الصيغ الإسفينية، وأخيراً باستخدام النماذج.

(أ) 1–كلورو البنتان
(ب) 2–كلورو البنتان
(جـ) 3–كلورو البنتان
(د) 1–كلورو–2–متيل البنتان
(هـ) 2–كلورو–2–متيل البنتان
(و) 3–كلورو–2–متيل البنتان
(ز) 4–كلورو–2–متيل البنتان
(حـ) 2–برومو–1–كلورو البوتان

مسألة 6.4 (آ) ضع جانباً المماكبات الفراغية برهة من الزمن، وارسم جميع المماكبات للصيغة C_3H_6DCl

(ب) بيّن كما في المسألة 5.4 أياً منها يكون كيرالياً.

11.4 المتخايلات Enantiomers

تدعى المماكبات التي يكون أحدهما خيال الآخر في المرآةالمتخايلات. يعد حمضا اللبـن، اللـذان صنـع نموذجـان لهما في الفقرة 7.4 متخايلان enantiomers (من الكلمة اليونانية –enantio ومعناها معاكس). وهذا هو حـال المركبين 2–متيل–1–البوتانول، والمركبين كلوريد ثانوي-البوتيل، إلخ. كيف يمكن مقارنة خواص المتخايلات؟

يتصف المركبان المتخايلان بخواص فيزيائيةمتطابقة، ما عدا اتجاه تدوير مستوي الضـوء المستقطب. وهكـذا فـإن متخايلا 2–متيل–1–البوتانول، مثلاً، يملكان نقاط انصهـار وغليـان وكثافة وقرينـة انكسـار متطابقـة، ويكـون متطابقاً كذلك أي ثابت فيزيائي يمكن لأحد قياسه، ما عدا اتجاه تدوير مستوي الضـوء المستقطب، فأحدهمـا يـدور مستـوي الضوء المستقطب نحو اليمين، بينما يدوره الآخر نحو اليسار.

	(+)–2–متيل–1–البوتانول	(–)2–متيل–1–البوتانول (منتج تخمر)
التدوير النوعي	5.90+°	5.90–°
نقطة الغليان	128.9°س	128.9°س
الكثافة النسبية	0.8193	0.8193
قرينة الانكسار	1.4107	1.4107

ليست هذه الحقيقة مفاجئة، فالتآثرات بين جزيئات كل مـن النوعيـن مـع أقرانهـا يجـب أن تكـون نفسـها. يكـون الاختلاف فقط في اتجاه التدوير، أما مقـدار التدويـر فهـو نفسـه، ويكـون التدويـر لأحدهمـا +5.90° أمـا للآخـر فهـو –5.90°. ومن المعقول أن تستطيع هذه الجزيئات المتشابهة تدوير الضوء بالمقدار نفسه. الجزيئات أحدها خيال الآخـر في المرآة، وهكذا بالنسبة لخواصها: إن خيال التدوير وفق اتجاه عقارب الساعة، هـو تدويـر معـاكس لاتجـاه عقـارب الساعة وبالمقدار نفسه.

يمتاز المتخايلان بصفات كيميائية متطابقة، ما عدا تفاعلاتهما تجاه الكواشف الفعالـة ضوئياً. فحمضـا اللبـن ليسـا مجرد حمضين بل هما حمضان لهما القوة نفسها تماماً، أي أنهما إذا أذيبا في الماء وبالتركيز نفسه، فإن درجة تأينهمـا تكون هي نفسها.ومتخايلا 2–متيل–1–البوتانول يشكلان المنتجات نفسها.

فهما يعطيان الألكنات عند معالجتهمـا بحمـض الكبريت السـاخن، ويعطيـان بروميـدات الألكيـل عنـد معالجتهمـا بـ HBr، والإسترات عند معالجتها بحمض الأسيتيك. أضف إلى ذلك أنهما يشـكلان هـذه المنتجـات بالسـرعة نفسـها

تماماً. يمكننا أن نرى لماذا يجب أن يكون الأمر كذلك. فالذرات التي تتعرض للهجوم في كل حالة تتأثر فاعليتها بالمجموعة نفسها من المتبادلات، وإن الكاشف الذي يقترب من كل نوع من الجزيئات يواجه الوسط نفسه ماعدا، طبعاً، الوسط الذي يكون خيالاً للآخر في المرآة.

يوجد طريق واحد فقط يمكن أن يختلف وفقه المتخايلان في تفاعلاتهما مع كواشف عادية غير فعالة ضوئياً: فهما يعطيان، أحياناً، منتجات غير متماثلة ولكنها متخايلة.وتجري تفاعلاتهما بالسرعة نفسها. وكما سنرى، سواء كان الأمر كذلك أو لم يكن فإنه سيكون ذا أهمية كبيرة من الناحيتين التجريبية والنظرية.

من ناحية أخرى، وفي حالة خاصة عندما يكون الكاشف نفسه فعالاً ضوئياً، تكون التأثيرات المطبقة على الكاشف عند هجومه على كل من المتخايلين غير متشابهة، وتكون سرعتا التفاعل غير متماثلتين، وفي بعض الحالات يكون الاختلاف كبيراً بحيث أن التفاعل مع أحد المماكبين لا يحدث كلية.

وفي المنظومات الحيوية، مثلاً، يكون مثل هذا التحديد الكيميائي الفراغي قاعدة أكثر منه استثناء، حيث تكون جميع الحفازات المهمة وهي الأنزيمات، ومعظم المركبات التي تعمل معها فعالة ضوئياً. فسكر (+)-الغلوكوز يلعب دوراً فريداً في الاستقلاب الحيواني (الفقرة 3.34)، ويشكل الأساس في الصناعة التخميرية التي يقدر رأس مالها بملايين الدولارات (الفقرة 7.6)، أما (−)-الغلوكوز فلا يستقلب في الحيوانات، ولا يتأثر بالخمائر.

وعندما يتغذى عفن بنسليوم الغلاكوم pencillium glaucum على مزيج من متخايلي حمض الطرطريك، فإنه يستهلك المتخايل (+) فقط، تاركاً خلفه (−) حمض الطرطريك. تفوق الفعالية الهرمونية لـ(−) الادرينالين فعالية متخايله مرات عديدة. وهناك مماكب فراغي واحد من كلوروميستين يعد مضاداً حيوياً. وليس (+)-الايفيدرين عديم الفعالية في التخدير، بل أنه يتداخل في الواقع مع عمل متخايله.

ووجد من بين الحموض الأمينية متخايل واحد من الاسباراجين ومتخايل وحيد من الليوسين حلو المذاق. كما وجد أن حمض الغلوتاميك واحد فقط يزيد من نكهة الطعام. ووجد أيضاً أن (−)-الكارفون يعطي النعنع رائحته المميزة أما (+)-الكارفون فهو العطر المميز للكراوية.

وفي مقارنة تقريبية، نعد اليد اليمنى واليد اليسرى متساويتا القوة (المتخايلان)، تقوم اليدان بدق مسمار (كاشف غير فعال ضوئياً)، أو تدخلان بدلاً من ذلك بزالاً يميني الاتجاه (كاشف فعال ضوئياً). يتطلب الدق استخدام مجموعة متطابقة تماماً من العضلات من كل من اليدين، كما أنه يجري بسرعات متماثلة.أما إدخال البزال فيتطلب استعمال مجموعتين مختلفتين من العضلات، حيث يقوم الإبهام الأيمن بدفعه، بينما يقوم الإبهام الأيسر بسحبه.

أو دعنا ندرس التفاعلية reactivity بأكثر الطرائق التي نعرفها دقة وهي مقاربة الحالة الانتقالية (الفقرة 23.2).

ندرس أولاً تفاعلات المتخايلين مع كاشف غير فعال ضوئياً.

تكون المواد المتفاعلة في الحالتين في الحالة الطاقية نفسها: المتخايل الأول مع الكاشف، والمتخايل الثاني مع الكاشف. تكون الحالتان الانتقاليتان للتفاعلين أحدهما خيال الآخر في المرآة (فهما متخايلان)، ولذلك فهما في الحالة الطاقية نفسها أيضاً. وهكذا فإن الفروق الطاقية بين المواد المتفاعلة والحالتين الانتقاليتين -أي طاقتي التنشيط- متكافئتان، وكذلك تكون سرعتا التفاعلين.

لندرس الآن تفاعلي المتخايلين مع كاشف فعال ضوئياً. مرة أخرى تكون المواد المتفاعلة في الحالة الطاقية نفسها. غير أن الحالتين الانتقالتين لا تكون أحداهما خيال الأخرى في المرآة (وهما مماكبان لا تخايليان، الفقرة 17.4)،

ولذلك فهما في حالتين طاقيتين مختلفتين، فطاقتا التنشيط لهما مختلفتان، وكذلك تكون سرعتا التفاعلين.

المبدأ الذي يوضح كل هذا هو: تبدي المتخايلات خواصاً فيزيائية وكيميائية مختلفة فقط في وسط كيرالي. والضوء المستقطب يوفر مثل هذا الوسط، الذي يختلف فيه المتخايلان في خاصتهما الفيزيائية المتعلقة باتجاه تدوير الضوء. وهما يختلفان أيضاً في ذوبانهما في مذيب فعال ضوئياً، أو امتزازهما على سطح فعال ضوئياً. ولكي يتفاعل المتخايلان بسرعتين مختلفتين، فإنه يمكن توفير الوسط الكيرالي بعدد من الطرائق، منها استعمال كاشف فعال ضوئياً، أو مذيب كيرالي، أو سطح كيرالي لحفاز، ويمكن تحقيق ذلك حتى في بعض التفاعلات المحفزة ضوئياً، بتعريض المتخايل إلى شعاع من ضوء مستقطب دائرياً. ولأجل السهولة سنستعمل غالباً عبارتي كاشف فعال ضوئياً أو كاشف كيرالي عند الكلام عن تفاعل يجري تحت أي من هذه الشروط. وسنستعمل عبارة كاشف غير فعال ضوئياً، أو كاشف غير كيرالي أو حتى عبارة شروط عادية عند الكلام عن تفاعل في غياب الوسط الكيرالي.

12.4 المزيج الراسيمي The racemic modification

يسمى المزيج من جزأين متساويين من متخايلين مزيجاً راسيمياً racemic modification. والمزيج الراسيمي غير فعال ضوئياً: عندما يمزج متخايلان، فإن التدوير الذي يسببه جزيء من أحد المماكبين يلغبه تماماً تدوير معاكس ومكافئ يسببه جزيء من متخايله.

تستعمل السابقة ± في توصيف الطبيعة الراسيمية لعيّنة خاصة، ونذكرمثالاً على ذلك (±)-حمض اللبن و (±)-2-متيل-1-البوتانول.

من المفيد مقارنة مزيج راسيمي مع مركب جزيئاته قابلة للانطباق على أخيلتها في المرآة، أي مع مركب غير كيرالي. المركبان كلاهما غير فعالين ضوئياً، وللسبب نفسه تماماً. وبسبب التوزع العشوائي للعدد الكبير من الجزيئات، فإن لكل جزيء يواجهه الضوء يوجد جزيء آخر هو خيال الأول في المرآة، يتوضع بشكل يلغي تأثير الأول. أما في المزيج الراسيمي فإن الجزيء الثاني يكون مماكباً للأول، وهو في حالة المركب غير الكيرالي لا يعد مماكباً بل جزيئاً آخر مماثلاً (الفقرة 8.4).

وجدنا أن مثل هذا الإلغاء للتدوير في حالة المادة الفعالة ضوئياً وغير الملوثة بمتخايلها لا يمكن أن يحدث، حيث لا يوجد جزيء آخر يمكنه أن يكون خيالاً للآخر في المرآة، مهما كان التوزع عشوائياً.

مسألة 7.4 للتأكد من نتائج الفقرات الثلاث السابقة اصنع نموذجاً: (أ) لزوجين متخايلين مثل CHClBrI، (ب) لزوجين من جزيئات غير كيرالية متماثلة مثل CH_2ClBr، (جـ) لزوجين من جزيئات كيرالية متماثلة مثل CHClBrI، (د) أي الأزواج تعد خيالات في المرآة؟

إن لتطابق غالبية الخواص الفيزيائية للمتخايلات نتيجة في غاية الأهمية. إذ لا يمكن فصلها بالطرائق العادية، أو بالتقطير التجزيئي، لأن نقاط غليانها متماثلة تماماً، ولا يمكن فصلها بالتبلور التجزيئي لأن ذوبانها في المذيب المدروس متماثلة (إلا إذا كان المذيب فعالاً ضوئياً)، ولا بالفصل الكروماتوغرافي لأنها تمتز على المادة المازة بقوة متكافئة (إلا إذا كانت فعالة ضوئياً) ولذلك فإن فصل المزيج الراسيمي إلى متخايله ـ تحليل المزيج الراسيمي ــ يتطلب عملاً من نوع خاص، ويتطلب كذلك طريقة من نوع خاص (الفقرة 27.4).

كان باستور قد قام بأول عملية فصل مستخدماً العدسة اليدوية والملقط (الفقرة 6.4). لكن هذه الطريقة لم تعد تستخدم لأنه نادراً ما

يتكون المزيج الراسيمي من مزيج من بلورات قابلة للتمييز بصفتها خيالات في المرآة، وحتى طرطرات الصوديوم والأمونيوم لا تبدي في الواقع، ذلك إلا إذا تبلورت عند درجة حرارة أقل من 28°س. ويعود الفضل في اكتشاف باستور جزئياً إلى الطقس البارد في باريس، وطبعاً يعود إلى وفرة حمض الطرطريك عند صانعي النبيذ في فرنسا.

تتضمن طريقة التفريق التي غالباً ما استعملت، والتي اكتشفها باستور أيضاً استعمال كواشف فعالة ضوئياً وقد شرحت هذه الطريقة في الفقرة 27.4.

وعلى الرغم من أن باستور عُرف جماهيرياً بفضل عمله العظيم في مجالي علم الجراثيم والطب، فإن عمله في الكيمياء بمفرده جعله يتبوأ مكانة مرموقة بصفته عالماً عظيماً.

13.4 الفعالية الضوئية: نظرة أكثر قرباً Optical activity: a closer look

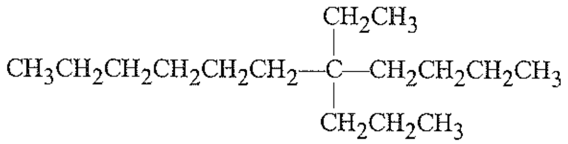
كنا رأينا (الفقرة 8.4) أن الفعالية الضوئية، مثل التخايلية، تنتج فقط من الكيرالية وهي عدم تطابق جزيئات معينة مع خيالاتها في المرآة. وأينما نلاحظ فعالية ضوئية (جزيئية)، فإننا نتعامل مع جزيئات كيرالية.

هل العكس صحيح؟ أي هل يجب أن نلاحظ دائماً الفعالية الضوئية، عندما نتعامل مع جزيئات كيرالية (أي مع مركبات موجودة على شكل متخايلات؟ الجواب لا. فقد رأينا قبل قليل أن مزيجاً 50:50 من كل من المتخايلين يكون غير فعال ضوئياً. من الواضح أنه إذا لاحظنا وجود فعالية ضوئية فهذا يعني أننا نتعامل مع مادة حاوية زيادة من أحد المتخايلين، حيث تؤدي زيادة كافية إلى تدوير ضوئي إجمالي يمكن الكشف عنه بجهاز استقطاب خاص متوافر لدينا.

أضف إلى ذلك، أن هذه الزيادة يجب أن تستمر وقتاً كافياً يسمح بقياس الفعالية الضوئية.

إذا تحولت المتخايلات فيما بينها بسرعة، فإنها تتحول، قبل أن نقيس الفعالية الضوئية الناتجة عن أحد المتخايلين، إلى مزيج متساوٍ يجب أن تكون نسبة المتخايلين فيه 50:50، وغير فعال ضوئياً، لأن المتخايلين يمتازان بالاستقرارية نفسها.

وحتى إذا تحققت جميع هذه الشروط فإن مقدار التدوير الضوئي، وبالتالي قابلية الكشف عنه، يتوقف على بنية الجزيء المعني. ففي المركب I، مثلاً، تختلف الزمر الأربع المرتبطة بالمركز الكيرالي عن بعضها بطول السلسلة فقط.



I

إتيل-نظامي بروبيل-نظامي بوتيل-نظامي هكسيل الميتان

دلت الحسابات على هذا المركب يملك تدويراً نوعياً ضئيلاً قيمته (−0.00001° تقريباً) وهي قيمة أدنى بكثير من حدود إمكانات أي مقياس استقطاب موجود. حضرت عام 1965 عينات نقية من كل من متخايلي المركب I (انظر المسألة 15، من مسائل نهاية الفصل 30)، وقد وجد أن كليهما غير فعال ضوئياً.

لا توقعنا مسألة التحول السريع في مستوى دراستنا الحالية في إرباك خاص. فجميع الجزيئات الكيرالية التي نصادفها في هذا الكتاب يمكن أن تصنف في أحد صنفين حديين يمكن بسهولة التمييز بينهما: (آ) جزيئات مثل التي وضعت في هذا الكتاب والتي تعزى كيراليتها إلى وجود مراكز كيرالية، وفي هذه الحالة يكون التحول البيني للمتخايلات (متخايلات تشكيلية) لا نشغل أنفسنا أبداً بالتحول البيني (ب) جزيئات صيغتها التخايلية قابلة للتحول فيما بينها (أي

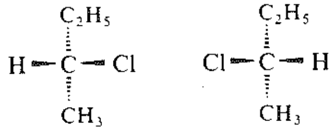
المتخايلات التهايؤية)ويكون ذلك ببساطة بتدوير حول روابط أحادية.

ويكون التحول البيني لمركبات سنصادفها سريعاً بحيث أننا لن نحتاج أن نشغل أنفسنا أبداً بوجود المتخايلات.

14.4 التشكيل Configuration

يدعى ترتيب الذرات الذي يميز مماكباً فراغياً معيناً **التشكيل**.

نستنتج باستعمالنا اختبار قابلية الانطباق، مثلاً، أنه يوجد مماكبان فراغيان لكلوريد ثانوي البوتيل لهما التشكيلان I وII.



I II

كلوريد ثانوي البوتيل

إذا استخدمنا الطرائق التي سندرسها لاحقاً (الفقرة 27.4) فإننا نحصل في المختبر على عينات من مركبين صيغتهما $C_2H_5CHClCH_3$. نجد أن أحدهما يدور مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، والآخر نحو اليسار. نضعهما في قارورتين نكتب على إحداهما «(+)-كلوريد ثانوي البوتيل»، ونكتب على الأخرى «(−)-كلوريد ثانوي البوتيل».

كنا قد صنعنا نموذجين لتمثيل تشكيلي مركب الكلوريد هذا، وكنا قد عزلنا مماكبين لصيغته. والسؤال الآن ما هو التشكيل الذي يوافق كلاً من هذين المماكبين؟ هل يوافق المماكب (+) التشكيل I أم II؟ كيف لنا أن نعرف أي الصيغتين البنيويتين I وII يجب كتابتها على كل قارورة؟ وبعبارة أخرى كيف يمكننا تعيين التشكيل؟

حتى العام 1951 لم تكن مسألة التشكيل قد حلت بشكل مطلق لأي مركب فعال ضوئياً إلا أن ج.م. بيجفوت J. M. Bijvoet المدير المرموق لمختبر فانتهوف في جامعة أوتريخت (الفقرة 2.4)، أعلن في العام نفسه أنه تمكن باستخدام نوع خاص من التحليل بأشعة X− (طريقة التشتت الشاذ) أن يحدد التوزع الفعلي لذرات مركب فعال ضوئياً في الفراغ. وكان المركب هو ملح (+)−حمض الطرطريك، وهو المركب نفسه الذي قاد باستور قبل 100 عام تقريباً إلى اكتشاف التماكب الضوئي.

كانت العلاقة بين تشكيل (+)−حمض الطرطريك وبين تشاكيل المئات من المركبات الفعالة الضوئية، على مدى السنين الطويلة التي سبقت 1951 قد درست بطرائق سنعالجها لاحقاً في الفقرة (24.4)؛ وعندما عرف تشكيل (+)−حمض الطرطريك، أصبحت جميع التشاكيل معروفة فوراً. (ففي حالة كلوريدات ثانوي البوتيل، مثلاً، عرف أن المماكب (−) يوافق التشكيل I، وأن المماكب (+) يوافق التشكيل II.

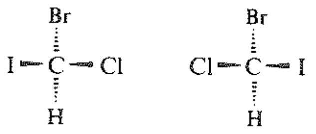
15.4 توصيف التشكيل: R و S Specification of configuration: R and S

تبرز الآن مسألة أخرى. كيف يمكننا توصيف تشكيل معين بشكل أبسط، وأكثر إقناعاً من رسم صورته دائماً؟ أكثر الطرق العامة المقترحة فائدة هي استعمال السابقتين R أو S.

يجري التشكيل على خطوتين، طبقاً للأسلوب الذي اقترحه كل من ر.س. كيهن R.S. Cahn (الجمعية الكيميائية، لندن) وسير كريستوفر اينغولد Sir Christopher Ingold (الكلية الجامعية، لندن) وف. بريلوغ V. Prelog، (المدرسة التقنية العليا السويسرية - زيوريخ Eidgenössiche Technische Hochschule, Zurich).

الخطوة الأولى: اتباع قواعد التعاقب (الفقرة 16.4) بحيث نعين أفضل الذرات، أو الزمر الأربع ـ أي اللواجن الأربع ـ المرتبطة بالمركز الكيرالي.

ففي حالة CHClBrI، مثلاً، تكون الذرات الأربع المرتبطة إلى المركز الكيرالي مختلفة، وتتعلق الأفضلية، ببساطة، بالعدد الذري، فالذرة ذات العدد الذري الأكبر لهاالأفضلية الأولى. وهكذا تكون الأفضلية وفق الترتيب التالي: I، Br، Cl، H.

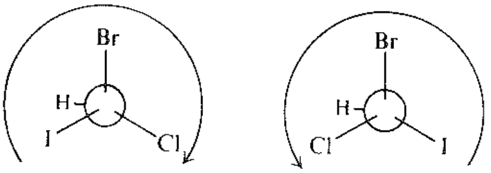


I II

بروموكلورو يودو الميتان

الخطوت الثانية: نتصور أن الجزيء موجه بحيث يكون اللاجن ذو الأفضلية الدنيا مبتعداً عنا، ثم نلاحظ ترتيب اللواجن الباقية. إذا جرى الانتقال من اللاجن ذي الأفضلية الأعلى إلى اللاجن ذي الأفضلية الثانية ثم إلى الثالثة باتجاه عقارب الساعة، يوّصف التشكيل بأنه R (من الكلمة اللاتينية rectus وتعني يمين)، أما إذا كان انتقال النظر عكس اتجاه عقارب الساعة، يوّصف التشكيل بأنه S (من الكلمة اللاتينية sinister وتعني يسار).

وهكذا يمثل التشكيلان I وII كما يلي:



R *S*

ويدل عليهما بالسابقتين R وS بالترتيب.

يبين الاسم الكامل لمركب فعال ضوئياً كلاً من التشكيل وجهة التدوير إذا كانا معلومين، كما في (S)-(+)-كلوريد ثانوي البوتيل. ويمكن توصيف المزيج الراسيمي بالسابقة RS، كما في (RS)-كلوريد ثانوي البوتيل مثلاً.

(نوقش تعيين تشكيل المركبات الحاوية أكثر من مركز كيرالي واحد في الفقرة 19.4).

يجب أن لا نخلط، طبعاً، بين اتجاه التدوير الضوئي لمركب الذي يعد خاصة فيزيائية مثل نقطة الانصهار أو نقطة الغليان، وبين الاتجاه الذي ينتقل فيها نظرنا عندما نتخيل الجزيء في وضع أختير اصطلاحاً.

منذ أن بدأ اهتمامنا بالأمر وحتى الآن لم تتبلور لدينا أي فكرة عما إذا كانت هناك علاقة بين الدوران (+) أو (−) وبين التشكيلين R أو S. والمعلومات التي حصلنا عليها هي معطيات تجريبية خاصة بمركب معين.

16.4 قواعد التعاقب Sequence rules

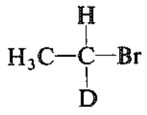
سنستعرض فيما يلي، من أجل السهولة والمرجعية، قواعد التعاقب التي سنحتاجها.

يجب علينا الآن دراسة القاعدتين 1 و2، أما القاعدة 3 فسندرسها لاحقاً عندما تستدعي الحاجة إلى ذلك.

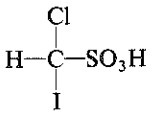
قاعدة التعاقب 1. إذا كانت الذرات الأربع المرتبطة بالمركز الكيرالي مختلفة، فإن الأفضلية تتوقف على العدد الذري، حيث يكون للذرة ذات العدد الذري الأكبر الأفضلية الأولى. أما إذا كانت الذرتان نظيرين لنفس العنصر، فإن

النظير ذا عدد الكتلة الأعلى يكون له أفضلية على النظير الآخر.

ففي حمض كلورو يودو ميتان السلفونيك، مثلاً، يكون التعاقب وفق الترتيب التالي: H, S, Cl, I، أما في بروميد α-ديتريو الإتيل، فيكون ترتيب التعاقب كما يلي: H, D, C, Br.



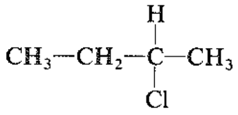
بروميد α- ديتريو الإتيل



حمض كلورويودوميتان السلفونيك

> **مسألة 8.4** اصنع نماذج المتخايلات الآتية، وارسم صيغها الإسفينية والمتصالبة: (آ) حمض كلورو يودو ميتان السلفونيك. (ب) بروميد α-ديتريو الإتيل. سم كل منهما R أو S.

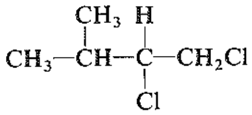
قاعدة التعاقب 2. إذا لم نستطع تعيين الأفضلية النسبية لزمرتين وفق القاعدة 1، فإنه يمكننا تعيينهابصورة مشابهة، وذلك بمقارنة الذرات التالية (أي ذرات النسق الثاني) في الزمر المعنية، وإذا اقتضت الضرورة نستمر في تعيين الأفضلية بالنسبة لذرات النسق الثالث متبعين الأسلوب نفسه ونحن نبتعد عن المركز الكيرالي. هذا إذا كانت الذرتان المرتبطتان بالمركز الكيرالي من النوع نفسه نقارن الذرات المرتبطة إلى كل من ذرتي النسق الثاني. نأخذ مثالاً على ذلك كلوريد ثانوي-البوتيل، حيث تكون الذرتان المرتبطتان بالمركز الكيرالي هما ذرتي الكربون. ففي CH_3 تكون الذرات الثانية هي (H, H, H)؛ وفي C_2H_5 تكون الذرات الثانية هي (C, H, H)، وبما أن العدد الذري للكربون أكبر من العدد الذري للهيدروجين، لذا يكون للزمرة C_2H_5 الأفضلية الأعلى.



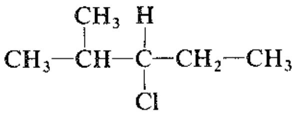
كلوريد ثانوي البوتيل

وهكذا يكون ترتيب الأفضلية في مركب كلوريد ثانوي-البوتيل هو H, CH_3, C_2H_5, Cl.

وفي 3-كلورو-2-متيل البنتان تأخذ H, C, C في زمرة الأيزوبروبيل الأفضلية على H, H, C في زمرة الإتيل، وعليه يكون ترتيب الأفضلية لهذا المركب هو Cl، إيزوبروبيل، إتيل، H.



2،1-ثنائي كلورو -3- متيل البوتان



3-كلورو -2- متيل البنتان

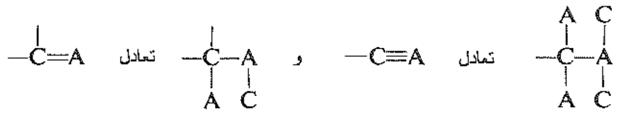
أما في 2,1-ثنائي كلورو-3-متيل البوتان، فإن H, H, Cl في زمرة CH_2Cl تأخذ الأفضلية على H, C, C في زمرة الإيزوبروبيل. يملك الكلور عدداً ذرياً أكبر من الكربون، وإن وجود ذرتي كربون وذرة كلور واحدة لا يؤدي إلى أي إشكال.(فذرة واحدة ذات عدد ذري أكبر يكون لها أفضلية على ذرتين أو أكثر أعدادها الذرية أصغر).

> **مسألة 9.4** ماهو ترتيب الأفضلية الذي يجب أن تأخذه دوماً زمر الألكيل هذه: CH_3، °1، °2، °3؟

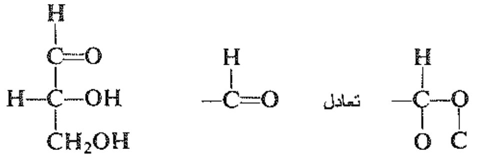
مســألة 10.4 وصِّــف (وفــق R أو S) كــلاً مــن المتخــايلات التــي رســمتها: (أ) فــي المســـألة 5.4، (ب) في المسألة 6.4.

قاعدة التعاقب 3. (يجب تأجيل دراسه هذه القاعدة إلى حين الحاجة إليها).

عندما يحوي المركب رابطة مزدوجة أو ثلاثية ، تعد الذرتان كلتاهما كأنهما مرتبطتان بذرتين أو ثلاث ذرات



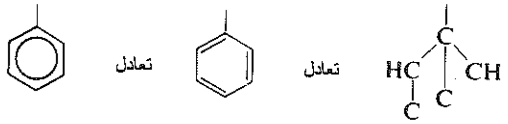
ففي ألدهيد الغليسيرين، مثلاً، تأخذ الزمرة OH الأفضلية الأولى على جميع الزمر،



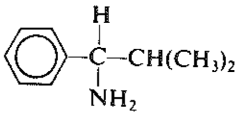
الغليسر ألدهيد

وتأخذ (H, O, O) من الزمرة CHO– الأفضلية على (H, H, O) مـن الزمـرة CH_2OH–، وهكـذا يكـون الـترتيب الكلـي للزمر: OH–، CHO، CH_2OH–، H–.

تعامل زمرة الفنيل C_6H_5– كأنها إحدى صيغتي كيكوليه:

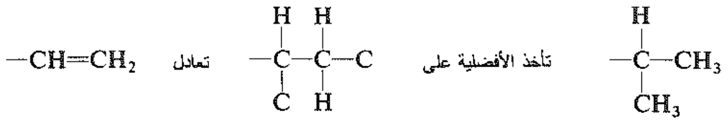


ففي 1-أمينو-2-متيل-1-فنيل البروبان، مثلاً، تأخذ C,C,C من زمـرة الفنيـل الأفضليـة علـى H,C,C مـن زمـرة إيـزو البروبيل وليس على N التي لها العدد الذري الأكبر.



ويكون الترتيب الكلي للزمر من حيث الأفضلية كالتالي: NH_2 ، C_6H_5، C_3H_7، H.

تأخذ زمرة الفينيل $CH=CH_2$– الأفضلية على إيزو البروبيل.



بما أن الذرتين الكربونيتين المتصلتين بالمركز الكيرالي متكافئتان في كل من الفينيل وإيزو البروبيل، فإننا ننتقل إلـى الذرات التالية (في النسق الثاني)، وتكون الأفضلية للفينيل (رابطة مزدوجة) على الإيزوبروبيل (رابطة أحادية).

مسألة 11.4 ارسم متخايلات المركبات الآتية (إن وجدت) وسمها وفق S, R.

(أ) 3–كلورو–1–البنتن

(ب) 3–كلورو–4–متيل–1–البنتن

(جـ) $HOOCCH_2CHOHCOOH$ (حمض الماليك)

(د) $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$

(هـ) متيل إتيل نظامي بروبيل إيزوبروبيل الميتان

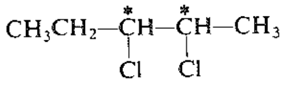
(و) C_6H_5–CHOH–COOH (حمض الماندليك)

(ز) $CH_3CH(NH_2)COOH$ (الألانين)

17.4 المماكبات اللامتخايلة Diastereomers

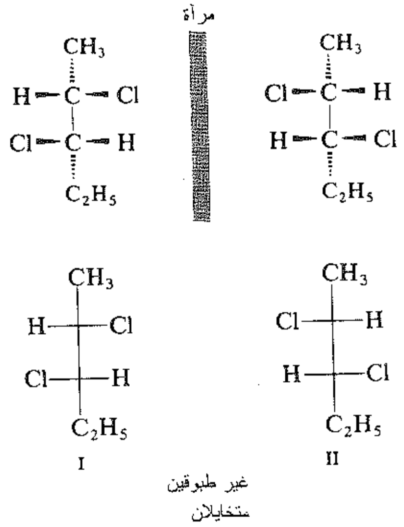
يجب علينا بعد هذا أن نعرف المماكبات الفراغية الممكنة التي تحوي مراكز كيرالية متعددة وليس واحداً فقط (سنتعامل في الفصل 34، بانتظام، مع جزيئات تحوي خمسة مراكز كيرالية).

لنبدأ بالمركب 2،3–ثنائي كلورو البنتان. يحوي هذا المركب مركزين كيراليين C–2 وC–3. (ما هي الزمر الأربع المرتبطة بكل من هاتين الذرتين الكربونيتين؟ ماهو عدد المماكبات الفراغية الممكنة؟).



3,2–ثنائي كلورو البنتان

لنصنع، مستخدمين النماذج، البنية I وخيالها في المرآة II. ثم نرى هل هما قابلتان للانطباق أم لا. نجد أن I وII غير قابلتين للانطباق، وبالتالي يجب أن تكونا متخايلتين.

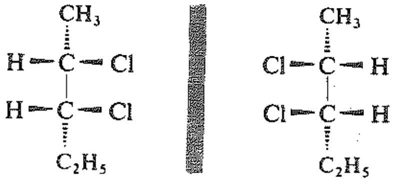


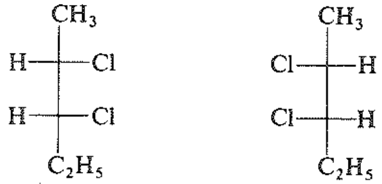
لقد رأينا سابقاً أن علينا تمثيل البنى بصيغ إسفينية ثم إجراء التطابق ذهنياً. أو يمكننا استخدام التمثيلات التصالبية البسيطة، بحذر، كما فعلنا ذلك سابقاً (الفقرة 10.4) دون تحريك الرسوم من مستوي الورقة أو السبورة).

نحاول بعد ذلك تحويل I إلى II بعمليات تدوير حول الروابط كربون ـ كربون، فنجد أنهما غير قابليتين للتحول بهذا الأسلوب، ولذلك فإن كلاً منهما قادر على الاحتفاظ بهويته، وإظهار فعالية ضوئية، إذا فصلا بعضهما عن بعض .

هل توجد مماكبات فراغية أخرى لـ 3,2–ثنائي كلوروالبنتان؟ نستطيع إنشاء البنية III غير القابلة للانطباق على I أو II؛ وهي ليست بالطبع، خيالاً لأي منهما في المرآة.

مرآة





III غير طبوقين متخايلان IV

ماهي العلاقة بين III وI؟ وبين III وII؟

إنها مماكبات فراغية، ولكنها ليست متخايلات. تسمى المماكبات الفراغية التي لا يكون أحدها خيالاً للآخر في المرآة مماكبات لا متخايلة. فالمركب III مماكب لا متخايل للمركب I، وبصورة مشابهة، هو مماكب لا متخايل للمركب II.

والآن هل III كيرالي؟ نستخدم النماذج لصنع خياله في المرآة وهو المركب IV، فنجد أنه لا ينطبق على III (أو أنه غير قابل للتحول إليه). يمثل المركبان III وIV زوجين من المتخايلات. وبصورة مشابهة لـ III فإن المركب IV يعد مماكباً لا متخايلاً للمركبين I وII.

كيف يمكن مقارنة خواص المماكبات اللامتخايلة؟

تملك المماكبات اللامتخايلة خواص كيميائية متشابهة، حيث أنها تنتمي إلى الطائفة نفسها. غير أن خواصها الكيميائية ليست متشابهة تماماً. ففي تفاعل مماكبين لا متخايلين مع كاشف معطى لا يكون المتفاعلان ولا الحالتان الانتقاليتان أحدهما خيال الآخرفي المرآة، ولذلك فهي ليست في مستويات طاقية متساوية ما عدا في بعض المصادفات النادرة. وتكون طاقة التنشيط E_{act} مختلفة، وكذلك سرع التفاعلات.

تملك المماكبات المتخايلة خواصاً فيزيائية مختلفة: فهي تملك نقاط انصهار ونقاط غليان وذوبانيات في مذيب معين، وكثافات وقرائن انكسار مختلفة، وتختلف المماكبات المتخايلة في تدويرها النوعي، فيمكن أن يكون لها إشارات التدوير نفسها أو عكسها، وبعضها يمكن أن يكون غير فعال ضوئياً.

ونتيجة لاختلافها في نقطة الغليان والذوبان، فإنه يمكن من حيث المبدأ فصلها بعضها عن بعض بالتقطير أو التبلور التجزيئين ونتيجة لا ختلافها في الشكل الجزيئي والقطبية، فإنها تختلف عن بعضها بالامتزاز ، الأمر الذي يسمح بفصلها كروماتوغرافياً.

لنأخذ مزيجاً من المماكبات الفراغية الأربعة لمركب 3,2–ثنائي كلورو البنتان. يمكننا فصل هذه المماكبات بالتقطير إلى جزأين فقط لا أكثر. يكون أحد الجزأين مزيجاً راسيمياً من I وII، ويكون الجزء الثاني مزيجاً راسيمياً من III وIV. ويتطلب الفصل اللاحق تفريق المزيجين الراسيميين باستخدام كواشف فعالة ضوئياً (الفقرة 27.4).

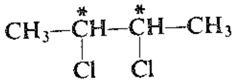
يمكن أن يؤدي وجود مركزين كيراليين إلى وجود أربعة مماكبات فراغية، ويؤدي وجود ثلاثة مراكز كيرالية إلى

وجود ثمانية مماكبات فراغية، أما المركبات الحاوية أربع مراكز كيرالية، فإنها تقود إلى ستة عشر مماكباً، وهكذا.يساوي العدد الأعظمي للمماكبات الفراغية 2^n حيث تمثل n عدد المركز الكيرالية. (وفي كل مرة توجد فيها مركبات الميزو، كما سيناقش في الفقرة اللاحقة، سنجد عدداً أقل من العدد الأعظمي.

يعد سكر (+)–الغلوكوز من أكثر الكربوهيدرات أهمية ووفرة. (الفصل 34). يتأكسد هذا المركب في خلايانا معطياً الطاقة؛ وهو حجر الأساس في تكوين النشاء، الذي هو في النهاية مصدر غذائنا، وفي تكوين السيللوز الذي يشكل الهيكل البنائي للنباتات التي تصنع هذا النشاء. يحوي الغلوكوز خمسة مراكز كيرالية وهذا يؤدي إلى تشكل 2^5 (أو 32) مماكباً فراغياً. يكون واحد فقط من هذه المماكبات وهو α–D–غلوكوز الوحدة البنائية في النشاء، وواحد فقط وهو β–D–غلوكوز الوحدة البنائية في السيللوز.

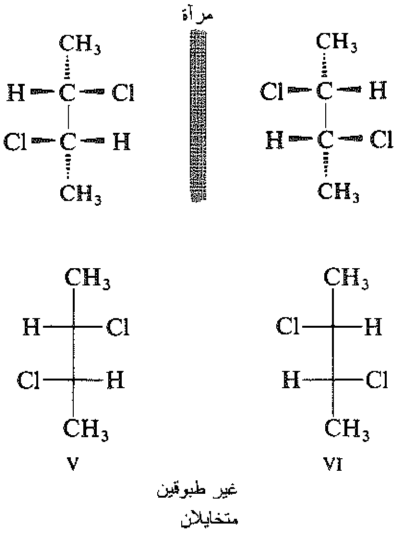
18.4 البنى ميزو Meso structures

لنلق نظرة على 3,2–ثنائي كلورو البوتان، الذي يملك أيضاً مركزين كيراليين. هل يوجد هذا المركب أيضاً على هيئة مماكبين فراغيين؟

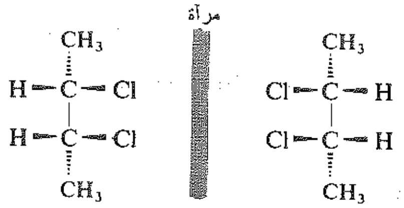


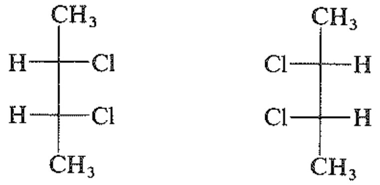
3,2–ثنائي كلورو البوتان

نصل باستخدام النماذج إلى المركبين V وVI أحدهما خيال الآخر في المرآة غير قابلين للانطباق أو التحول، ولذلك فهما متخايلان، ويجب أن يكون كل من المركبين قادراً على أن يكون فعالاً ضوئياً.



نصنع بعد ذلك VII فنجد أنه مماكب متخايل لـ V و VI. فيصبح لدينا بذلك ثلاثة مركبات. هل يوجد مماكب رابع؟ الجواب لا. إذا صنعنا VIII خيال VII، نجد أن المماكبين قابلين للانطباق على بعضهما؛ إذا دورنا VII، نهاية لنهاية، فإنه يتطابق من كل النواحي مع VIII. وعلى الرغم من مراكزه الكيرالية، فإن VII ليس كيرالياً. فهو لا يستطيع أن يوجد على هيئة متخايلين، ولا يستطيع أن يكون فعالاً ضوئياً، ويطلق عليه اسم المركب ميزو meso.



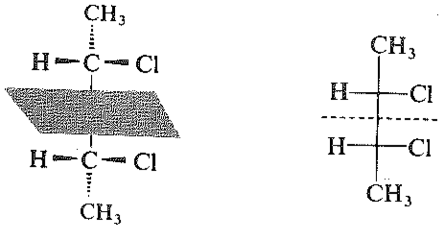


VII طبوقان VIII

مركبات ميزو

تكون جزيئات المركب ميزو قابلة للانطباق على خيالاتها في المرآة على الرغم من احتوائها على مراكز كيراليه. فالمركب ميزو عديم الفعالية الضوئية، وذلك للسبب نفسه الذي يجعل مركباً ، جزيئاته غير كيرالية، غير فعال ضوئياً: أي يفني التدوير الذي يحدثه جزيء ما التدوير المساوي له والمعاكس في الاتجاه الذي يحدثه جزيء آخر هو خيال الأول في المرآة (الفقرة 8.4).

يمكننا غالباً تمييز بنية الميزو بالنظر إلى أحد تشكيليها فنرى أن أحد نصفي الجزيء يكون خيالاً للنصف الآخر في المرآة. يمكن رؤية ذلك إذا تصورنا جزيئاً من ميزو-3,2-ثنائي كلورو البوتان قطع بمستو يمر بالخط المنقط المرسوم.



يملك الجزيء مستوي تناظر، ولا يمكن أن يكون كيرالياً. (تحذير: إذا لم نرَمستوي التناظر، فهذا لا يعني بالضرورة أن الجزيء كيرالي).

مسألة 12.4 ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لجميع المماكبات الفراغية الممكنة للمركبات الآتية. وسم أزواج المتخايلات، ومركبات الميزو. بيّن أي المماكبات، التي إذا أمكن فصلها عن المماكبات الأخرى، تكون فعالة ضوئياً. اختر عدة أمثلة عن المماكبات اللامتخايلة.

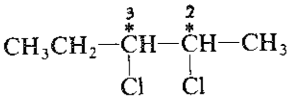
(أ) 2,1-ثنائي برومو البروبان
(ب) 4,3-ثنائي برومو-4,3-ثنائي متيل الهكسان
(جـ) 4,2-ثنائي برومو البنتان
(د) 4,3,2-ثلاثي برومو الهكسان
(هـ) 4,3,2,1-رباعي برومو البوتان
(و) 2-برومو-3-كلورو البوتان
(ز) 1-كلورو-2-متيل البوتان
(حـ) 3,1-ثنائي كلورو-2-متيل البوتان

19.4 تعيين التشكيل: في حالة وجود أكثر من مركز كيرالي

Specification of configuration: more than one Chiral center

والآن كيف نصف تشكيل المركبات، التي تحتوي على أكثر من مركز كيرالي واحد؟ ليس الأمر مشكلة خاصة؛ علينا أن نعين ببساطة التشكيل عند كل من المراكز الكيرالية، ثم نستخدم الأرقام لنبين نوع الصفة عند كل ذرة كربون.

نأخذ مثالاً على ذلك 3,2–ثنائي كلوروالبنتان (الفقرة 17.4) ندرس مركزاً من المركزين الكيراليين، C–2 و C–3 متجاهلين لحظة من الزمن وجود المركز الآخر. ونتبع المراحل الواردة في الفقرة 15.4، ثم نستخدم قواعد التعاقب الواردة في الفقرة 16.4.

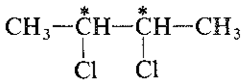


3،2–ثنائي كلورو البنتان

إن اللواجن الأربع المتصلة بذرة الكربون C–2 حسب أفضليتها هي كما يلي: Cl، CH_3CH_2CHCl–، CH_3، H. أما اللواجن الأربعة المتصلة بذرة الكربون C–3 حسب أفضليتها فهي كما يلي: Cl، –CH_3CHCl–، –CH_3CH_2–، H. (لماذا للاجن –CH_3CHCl أفضلية على اللاجن –CH_3CH_2)؟

نتعامل بأيدينا ـ أو نتصور في ذهننا ـ مع نموذج لمماكب فراغي معين نحن بصدد دراسته، ونركز اهتمامنا أولاً على C–2 (متجاهلين C–3)، ثم نركز اهتمامنا على C–3 (متجاهلين C–2). نصف المماكب الفراغي I (الفقرة 17.4)، مثلاً، على أنه (3S, 2S)–3,2–ثنائي كلورو البنتان. وبصورة مشابهة نصف II على أنه (3R, 2R)، وIII (3R, 2S)، وIV (3S, 2R). تساعدنا هذه التوصيفات في تحليل العلاقة بين المماكبات الفراغية. يملك I وII بصفتهما متخايلين (أي أحدهما خيال للآخر في المرآة) تشكيلين متعاكسين حول المركزين الكيراليين: 3S, 2S و 3R,2R، ويملك I وIII بصفتهما مماكبين لا متخايلين تشكيلين متعاكسين حول مركز كيرالي واحد ويملكان التشكيل نفسه عند المركز الكيرالي الآخر: 3S, 2S و3R, 2S.

يمكننا دراسة 3,2–ثنائي كلوروالبوتان (الفقرة 18.4) بالأسلوب نفسه تماماً، وفي هذا المركب يشغل المركزان الكيراليان مواضع متكافئة على طول السلسلة، وفي هذه الحالة ليس ضرورياً استعمال الأرقام من أجل التوصيف.



3,2–ثنائي كلورو البوتان

يوصّف المتخايلان V وVI (الفقرة 18.4) على أنهما (S,S)– و (R,R)–3,2–ثنائي كلورو البوتان على الترتيب. ويمكن توصيف المماكب ميزو VII، طبعاً، على أنه إما (S,R)– أو (R,S)–3,2–ثنائي كلورو البوتان، ويؤكد غياب الأرقام تكافؤ التشكيلين. تتوافق العلاقة (الخيال في المرآة) بين طرفي هذا الجزيء مع الوسمتين المتعاكستين R وS المميزتين للمركزين الكيراليين. (ليست جميع المماكبات R و S، طبعاً، ذات بنية الميزو، بل فقط تلك التي يكون نصفاها متكافئين كيميائياً).

مسألة 13.4 وصّف كل مماكب فراغي رسمته في المسألة 12.4 وفق S/R.

20.4 المماكبات التهايؤية Conformational isomers

رأينا في الفقرة 5.3 أنه توجد عدد من التهايؤات المزيوحة staggered المختلفة لنظامي البوتان يشغل كل منها أسفل منخفض طاقي (طاقة أصغرية) وينفصل عن التهايؤات الأخرى بتلال طاقية (انظر الشكل 8.3). تسمى التهايؤات المختلفة الموافقة للطاقة الأصغرية بالمماكبات التهايؤية Conformational isomers أو المتهايئات conformers. وبما أن المماكبات التهايؤية تختلف بعضها عن بعض في الطريقة التي تتواجه بها ذراته في الفراغ، لذلك فهي تعد مماكبات فراغية أيضاً. ومثلها مثل المماكبات الفراغية من أي نوع، فإن زوجا المتهايئات يمكن أن يكونا أحدهما خيال الآخر في المرآة أو لا.

يوجد نظامي البوتان على هيئة ثلاثة مماكبات تهايؤية واحد مضاد anti والآخران يسار gauche (الفقرة 5.3). يعد أحد المتهايئين II وIII أحدهما خيال الآخر في المرآة، ولذلك فهما مماكبان تهايؤيان متخايلان. أما المتهايئان I وII (أو I وIII) فأحدهما ليس خيال الآخر في المرآة، ولذلك فهما مماكبان تهايؤيان لا متخايلان.

على الرغم من أن حاجز التدوير في نظامي البوتان أعلى قليلاً مما هو في الإيتان، إلا أنه يبقى صغيراً بحيث - على الأقل في درجات الحرارة العادية - يبقى حدوث تحول داخلي تهايؤي سهلاً وسريعاً. ويتوطد التوازن محققاً وفرة من المتهايئ المضاد الأكثر استقراراً؛ أما عدد المتهايئات اليسار التي تعد خيالات بعضها في المرآة وتكون بالتالي ذات استقرارية متكافئة تماماً فإنها طبعاً، تكون متساوية. وبكلمات أخرى فإن الجزيء المدروس يقضي معظم وقته في الشكل المتهاي‌ء المضاد، أما الجزء المتبقي الأصغر من الذرات فإنه يتوزع بالتساوي بين المتهايئين اليسار. ونتيجة للتحول السريع بين المتهايئات فإنه لا يمكن فصلها عن بعضها .

مسألة 14.4 لنعد إلى المسألة 4.3، والمطلوب من أجل كل مركب: (أ) بيّن ما هو عدد المتهايئات وسمِّ أزواج المتخايلات (التهايؤية)؛ (ب) رتب التهايؤات المختلفة حسب وفرتها النسبية.

يعد التحول السهل خاصة مميزة، تقريباً لكل مجموعة من المماكبات التهايؤية، وكذلك فإن هذه الخاصة تجعل هذه المماكبات مختلفة كثيراً عن المماكبات الفراغية التي صادفناها حتى الآن في هذا الفصل. يعود هذا الاختلاف في قابلية التحول إلى ارتفاع حاجز الطاقة الذي يفصل المماكبات الفراغية عن بعضها، والذي يُعزى بدوره إلى الاختلاف في أصل هذا الحاجز. وبالتعريف فإن التحول بين المماكبات التهايؤية يتضمن تدويراً حول الروابط الأحادية؛ وإن الحاجز التدويري هو في أغلب الحالات منخفض جداً، مما يجعل التحول سهلاً وسريعاً. أما في النوع الآخر من المماكبات الفراغية مثل المماكبات التشكيلية أو المماكبات التعاكسية inversional، فيختلف أحدها عن الآخر في التشكيل عند المركز الكيرالي. يتضمن التحول تحطيماً للروابط المشتركة، التي يكون حاجز طاقتها عالياً يصل إلى 50 كيلوحريرة/مول أو أكثر (الفقرة 14.1). ويكون التحول صعباً وبطيئاً جداً إلا إذا توافرت شروط مناسبة تسمح بحدوثه.تعد قابلية التحول بين المماكبات الفراغية على جانب عظيم من الأهمية العملية لأنها تحدد قابليتها للفصل. يمكن فصل المماكبات الفراغية التي يكون تحولها صعباً بطرائق خاصة بغية تفريقها إلى المتخايلات ثم دراستها بصورة منفردة. ومن بين الخواص التي يمكن دراستها قياس فعاليتها الضوئية. أما المماكبات التي يكون تحولها سهلاً فلا يمكن فصلها، وبالتالي لا يمكن دراستها بصورة منفردة، وكذلك لا يمكن ملاحظة فعاليتها الضوئية، لأن أي جزيئات كيرالية لا تكون موجودة إلا على هيئة مزائج راسيمية غير قابلة للتفريق.

تتضمن دراستنا للمماكبات الفراغية مرحلتين: الأولى اختيار قابلية انطباق البنى التماكبية الممكنة. والثانية اختبار قابليتها للتحول. يمكن تحقيق هذين الاختبارين، بشكل أفضل باستخدام النماذج. نصنع نموذجين للجزيئين ونحاول إجراء التطابق بينهما دون أن نسمح لحدوث أي تدوير حول الروابط الأحادية، فإذا لم يتطابقا فإنهما يمثلان مماكبين. بعد ذلك نسمح بإجراء جميع الدورانات الممكنة للنماذج حول الروابط الأحادية، ثم نكرر محاولة إجراء انطباقها، فإذا لم تنطبق فإنها تكون غير قابلة للتحول، وهي بذلك تمثل مماكبين تشكيليين، أما إذا انطبقت على بعضها بعد التدوير، فهي قابلة للتحول، وتمثل مماكبين تهايؤيين.

عند تعاملنا مع هذه القضايا من الكيمياء الفراغية التي تعتمد على فصل المماكبات الفراغية ـ مثل عدد التماكب أو الفعالية الضوئية أو دراسة تفاعلات مماكب فراغي وحيد ـ فإنه يمكننا تجاهل وجود مماكبات سهلة التحول. وهذا الأمر يطال غالبية المماكبات التهايؤية. وللسهولة فإن «القاعدة الأساسية» التي ستعتمد في هذا الكتاب لاستعمالها في المناقشات والمسائل تنص على عبارات مثل «مماكبات فراغية» و«متخايلات» ومماكبات لا متخايلة ستشير فقط إلى مماكبات تشكيلية بما فيها المماكبات الهندسية (الفقرة 6.8)، بينما تستثنى المماكبات التهايؤية. ويشار إلى هذه الأخيرة بالعبارات «مماكبات تهايؤية» و«متهايئات» و«متخايلات تهايؤية» و«مماكبات لامتخايلة تهايؤية».

لا توجد حدود دقيقة بين المماكبات الفراغية سهلة التحول الداخلي أو صعبة التحول الداخلي. وعلى الرغم من إننا نستطيع أن نكون متأكدين أن تحول المماكبات التشكيلية فيما بينها سيكون صعباً، فإننا لا نستطيع أن نكون متأكدين من سهولة تحول المماكبات التهايؤية. يمكن أن يصل حاجز التدوير حول الروابط الأحادية إلى أي ارتفاع، وهذا يتوقف على حجم المتبادلات وطبيعتها، ويتراوح ارتفاع هذا الحاجز من العلو المنخفض في الإيتان إلى العلو الذي يمكن مقارنته بالعلو الموافق لتحطيم الرابطة التشاركية. توجد بعض المماكبات التهايؤية التي يمكن عزلها فوراً وحفظها ثم دراستها، وفي الحقيقة فإن دراسة مثل هذه المماكبات (المماكبات الأتروبية atropisomers) تشكل جزءاً كبيراً ومهماً للغاية من الكيمياء الفراغية، وهذه المماكبات لن ندرسها لسوء الحظ في هذا الكتاب الابتدائي. توجد مماكبات تهايؤية أخرى لا يمكن عزلها عند درجات عادية من الحرارة، بل عند درجات منخفضة، حيث تكون طاقة التصادم منخفضة. تملك المماكبات التهايؤية التي سنصادفها في هذا الكتاب حواجز تدوير منخفضة، ويمكننا أن نفترض أنه عندما صنفنا المماكبات الفراغية إلى تشكيلية وتهايؤية. فإننا في الوقت نفسه نصنفها إلى صعبة التحول الداخلي أو سهلة التحول الداخلي إلا إذا تعلمنا خلاف ذلك.

> **مسألة 15.4** في درجات منخفضة من الحرارة، حيث تكون طاقات التصادم الصغيرة، أمكن عزل الصيغيتين المتماكبتين للمركب شديد الازدحام $CHBr_2CHBr_2$ بالتبلور. (أ) أكتب الصيغة الموافقة (مساقط نيومان) لكل من الأشكال القابلة للفصل. (ب) أي من المواد المعزولة عند درجات الحرارة المنخفضة يمكن أن يكون فعالاً ضوئياً؟ اشرح ذلك.

21.4 تفاعلات تتضمن مماكبات فراغية Reactions involving stereoisomers

حتى الآن بقيت دراستنا للكيمياء الفراغية محددة، بصورة رئيسة، في إيجاد الأنواع المختلفة للمماكبات الفراغية وكيفية التنبوء بوجودها، وكيفية تسميتها وتصنيفها، لقد قارنا خواصها، ولكن بإسلوب عام جداً.

لنتحول الآن عن دراسة وجود المماكبات الفراغية، وننظر في مشاركتها في التفاعلات، والتفاعلات التي تستهلك

فيها المماكبات الفراغية، والتفاعلات التي تكون فيها الكواشف من النوع العادي (أي غير فعالة ضوئياً)، والتفاعلات التي يكون فيها الكاشف فعالاً ضوئياً.

سندرس فيما يلي:

(أ) تحول جزيء غير كيرالي، مع توليد مركز كيرالي .

(ب) تفاعلات جزيئات كيرالية لا تتعرض فيها الروابط مع المركز الكيرالي إلى التحطم، ثم نرى كيف يمكن استخدام تفاعلات كهذه في إيجاد الصلة بين تشكيل أحد المركبات وتشكيل مركب آخر.

(جـ) تفاعلات من النوع المذكور في (ب) ولكن مع توليد مركز كيرالي ثاني.

(د) تفاعلات مركبات كيرالية مع كواشف فعالة ضوئياً.

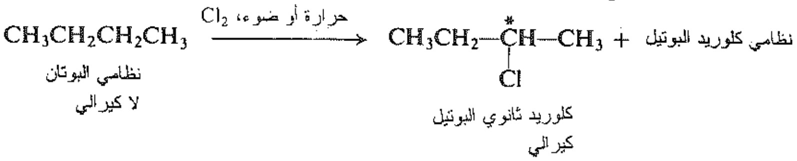
وبعد ذلك نقوم بتفحص الكيمياء الفراغية للتفاعل الذي درسناه سابقاً مثل هلجنة الجذر الحر للألكانات، ونرى كيف يمكن استخدام الكيمياء الفراغية في الحصول على معلومات بشأن آلية التفاعل. وبعملنا هذا سندرس:

(هـ) تفاعل مركب كيرالي تتعرض فيه الرابطة مع المركز الكيرالي للتحطم.

22.4 توليد مركز كيرالي. الاصطناع والفعالية الضوئية

Generation of a chiral center. Synthesis and optical activity

يكون أحد منتجات كلورة نظامي البوتان مركباً كيرالياً هو كلوريد ثانوي البوتيل.



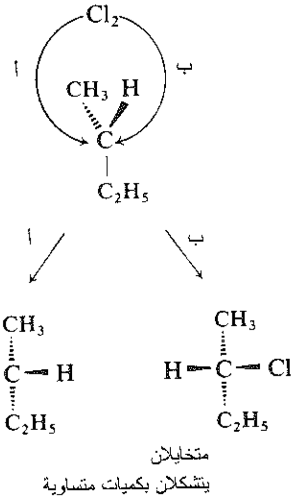
ويمكن أن يوجد على هيئة متخايلين I وII يوصّفان بـ S وR على الترتيب (الفقرة 16.4)

I (S)-(+)-كلوريد ثانوي البوتيل

II (R)-(−)-كلوريد البوتيل

يجب أن يكون كل متخايل، بالطبع، فعالاً ضوئياً. والآن إذا وضعنا كلوريد ثانوي البوتيل المحضر فعلياً من كلورة نظامي البوتان في مقياس الاستقطاب فهل يستطيع أن يدور مستوي الضوء المستقطب؟ الجواب لا، لأنه يكوّن بالطريقة التي حضر بها مزيجاً راسيمياً؟

تقوم ذرة كلور في الخطوة الأولى من التفاعل بانتزاع هيدروجين معطية كلوريد الهيدروجين وجذر ثانوي البوتيل الحر. يكون الكربون الحامل للإلكترون المفرد في الجذر الحر ذا تهجين sp^2 (أي مثلثي، الفقرة 22.2)، وعليه يكون قسم من الجزيء منبسطاً، ويكون الكربون المثلثي والذرات الثلاث المرتبطة به في مستو واحد. وفي الخطوة الثانية ينتزع الجذر الحر ذرة كلور من جزيء كلور معطياً كلوريد ثانوي البوتيل. يمكن لذرة الكلور أن ترتبط إلى أي من وجهي الجذر المنبسط معطية أحد المنتجين R أوS، ويتوقف ذلك على أي الوجهين يحدث الارتباط (انظر الشكل 3.4). وبما أن فرصة الارتباط إلى أحد الوجهين هي نفسها تماماً كما للوجه الآخر، فإن المتخايلان يتشكلان بكميات متساوية، ويكون المنتج نتيجة لذلك مزيجاً راسيمياً.



الشكل 3.4 : توليد مركز كيرالي. يرتبط الكلور إلى أي من وجهي الجذر الحر المنبسط. عبر الطريقين (أ) أو (ب) معطياً متخايلين بكميات متساوية.

إذا كنا بصدد تطبيق الطريقة المشروحة أعلاه في اصطناع أي مركب مهما كان ــ وعلى أساس أي آلية صحيحة كانت أم غير صحيحة ـ فإننا نصل إلى النتيجة نفسها: يجب أن نحصل على منتج غير فعال ضوئياً، طالما أن المادة الأولية والكاشف (الوسط) غير فعالين ضوئياً. في مرحلة ما من مسار التفاعل يتفرع هذا المسار إلى طريقين يعطي أولهما أحد المتخايلين، في حين يعطي الآخر المتخايل المعاكس. يكون الطريقان دائماً متكافئين، والاختيار بينهما يكون عشوائياً. تتوافق الحقائق مع هذه التنبؤات. «يعطي اصطناع مركبات كيرالية من متفاعلات غير كيرالية مزيجاً راسيمياً» وهذا ببساطة حالة خاصة من القاعدة العامة : «تعطي المتفاعلات غير الفعالة ضوئياً منتجات غير فعالة ضوئياً».

مسألة 16.4 بين مفصّلاً لماذا يتشكل كلوريد ثانوي البوتيل الراسيمي: (أ) إذا لم يكن جذر ثانوي البوتيل منبسطاً بل، هرمياً؛ (ب) إذا لم تتضمن الكلورة تشكل جذر ثانوي البوتيل الحر بتاتاً، بل تجري وفق آلية تزيح فيها ذرة الكلور ذرة الهيدروجين، محتلة الموضع الذي كانت تشغله ذرة الهيدروجين سابقاً على ذرة الكربون.

يمكننا تنقية كلوريد ثانوي البوتيل الناتج من كلورة نظامي البوتان بالتقطير التجزيئي. ولكن بما أن متخايلي كلوريد ثانوي البوتيل يملكان نقطة الغليان نفسها، فإنه لا يمكن فصلهما، لأنهما يُجمعان في القطارة نفسها. أما إذا أجريت محاولة لإعادة تبلورهما، فإنه لا يحصل فصل لهما، لأن ذوبانهما في أي مذيب غير فعال ضوئياً متشابه. يكون عندئذ من السهل رؤية أنه عندما يتشكل في تفاعل ما مزيج راسيمي فإنه يمكن بالطرق العادية فصل هذا المزيج الراسيمي.

إذا أعطى اصطناع كيميائي عادي مزيجاً راسيمياً، وإذا لم نتمكن من فصله بطرائق التقطير والتبلور العادية، إلخ. فكيف يمكننا أن نعرف أن المنتج المتشكل مزيج راسيمي؟ المزيج الراسيمي غير فعال ضوئياً فكيف نعرف بأنه يتكون فعلاً من مزيج مادتين فعالتين ضوئياً؟ يمكن تحقيق فصل المتخايلين (وهو ما يسمى بالتفريق) بطرائق خاصة تتضمن استعمال كواشف فعالة ضوئياً، وهو ما سيناقش لاحقاً (الفقرة 27.4).

مسألة 17.4 أُخضع أيزو البنتان إلى تفاعل الكلورة الحرة الجذر، وفصل المزيج التفاعلي، بعناية، بالتقطير التجزيئي. (أ) ما هو عدد الأجزاء ذات الصيغة $C_5H_{11}Cl$ التي يمكنك أن تتوقع جمعها؟ (ب) ارسم الصيغ البنيوية والكيميائية الفراغية للمركبات المكونة بكل جزء حيث يكون ذلك مناسباً. وصّف كل متخايل بـ R أو S. (جـ) أي

أجزاء القطارة (إذا وجدت) يمكنها أن تبدي فعالية ضوئية؟ علل بالتفصيل (كما جرى أعلاه) وجود الفعالية الضوئية أو عدمها في كل جزء.

23.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية. كسر الرابطة

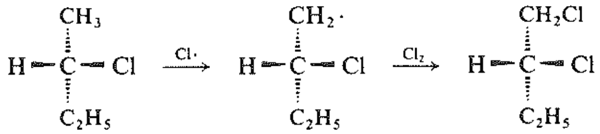
Reactions of chiral molecules. Bond–breaking

لنرى ما يحدث لمركب كيرالي مثل كلوريد ثانوي البوتيل، إذا أخضع بدوره إلى كلورة حرة. يتشكل عدد من مماكبات ثنائي كلورو البوتان توافق الهجوم على المواقع المختلفة في الجزيء. (مسألة: ما هي هذه المماكبات؟)

$$CH_3CH_2-\overset{*}{C}H(Cl)-CH_3 \xrightarrow{Cl_2\text{، حرارة أو ضوء}} CH_3CH_2-\overset{*}{C}H(Cl)-CH_2Cl + \text{منتجات أخرى}$$

كلوريد ثانوي البوتيل ‏ ‏ ‏ ‏ 2،1– ثنائي كلوروالبوتان

لنأخذ (S)–كلوريد ثانوي البوتيل، الذي رأينا في الفقرة 22.4، أنه يدوّر مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين، ولنأخذ في الحسبان القسم من التفاعل الذي يعطي 2,1–ثنائي كلورو البوتان. لنصنع نموذجاً I للجزيء الأولي، مستعملين كرة وحيدة من أجل C_2H_5–، وكرة منفصلة لكل ذرة في CH_3–. نتبع الخطوات المألوفة في الآلية ونزيح H– من CH_3– ونضع محلها Cl–.



I ‏ ‏ ‏ ‏ II

(S)– كلوريد ثانوي البوتيل ‏ ‏ ‏ ‏ (R)– 2،1 ثنائي كلوروالبوتان

بما أننا لم نكسر أي رابطة مع المركز الكيرالي في أي خطوة من التفاعل، فإننا نصل بالضرورة إلى التشكيل II، الذي يبقي الترتيب الفراغي فيه حول المركز الكيرالي دون تغيير، أي ما يعبر عنه باستبقاء التشكيل، حيث تبقى – CH_2Cl شاغلة الموضع النسبي نفسه الذي كانت تشغله سابقاً CH_3–. هناك بديهية في الكيمياء الفراغية تنص على «أن الجزيئات تسلك أيضاً هذا الطريق، وأن التفاعل، الذي لا يتضمن كسر رابطة مع المركز الكيرالي يجري استبقاء Retention التشكيل حول ذلك المركز الكيرالي».

(إذا كسرت رابطة مع المركز الكيرالي في تفاعل، فلا يمكننا الإدلاء بمعلومات عامة عن الكيمياء الفراغية الناتجة، ما عدا أن التشكيل يمكن أن يتغير (والأكثر احتمالاً سوف يتغير). وبصورة مشابهة لما نوقش في الفقرة 28.4، فإن ما يحدث يتوقف على الآلية التي يجري وفقها التفاعل.

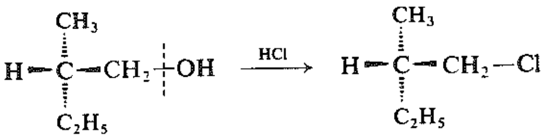
مسألة 18.4 نجري الكلورة بالجذر الحر للمركب (S)–كلوريد ثانوي البوتيل ثم نفصل المنتجات المتماكبة المختلفة بالتقطير التجزيئي. (أ) ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لـ 2,1– و2,2– و3,1–ثنائي كلورو البوتان المتكونة بهذه الطريقة، وصّف كل متخايل وفق R أو S. (ب) أي من هذه الأجزاء يكون فور عزله فعالاً ضوئياً، وأي منها غير فعال ضوئياً؟

والآن لنر كيف يمكن تطبيق البديهية الخاصة بكسر الرابطة في إيجاد تشكيل مركب ما كيرالي مع تشكيل كيرالي آخر.

24.4 تفاعلات جزيئات كيرالية: التشكيلات ذات الصلة
Reactions of chiral molecules. Relating configuration

تعلمنا أنه يمكن تعيين تشكيل متخايل معين مباشرة باستخدام نوع خاص من انعـراج أشعة ‎-X‎، والـذي طبقـه أول مرة العالم بيجفوت عام 1951 على حمض (+)-الطرطريك (الفقرة 14.4). إن الطريقة صعبة ومستهلكة للوقت ويمكـن تطبيقها فقط على مركبات معينة. وعلى الرغم من هذا التصور فإن تشكيلات الآلاف من المركبـات الأخـرى أصبحت معروفة الآن ، لأنها كانت قد نسبت مسبقاً إلـى حمـض (+)-الطرطريـك بطرائـق كيميائيـة. وقـد أنشئت معظـم هـذه الصلات بتطبيق البديهية المذكورة أعلاه، وهذا يعني أنه يمكـن تعييـن الصـلات التشـكيلية بيـن مركبيـن فعـالين ضوئيـاً بتحويل أحدهما إلى الآخر بتفاعلات لا تتضمن كسر الرابطة مع المركز الكيرالي.

دعنا نأخذ مثالاً على ذلك هو (−)-2-متيل-1-البوتانول (وهو المتخايل الموجود في زيـت الفوزيـل)، ونقبـل ولـو لحظة من الزمن أن له التشكيل III الذي يمكن توصيفه على أنه S. نعالج هذا الكحول بكلوريـد الهيدروجيـن فنحصـل على كلوريد الألكيل، الذي هو 1-كلورو-2-متيل البوتان.



III

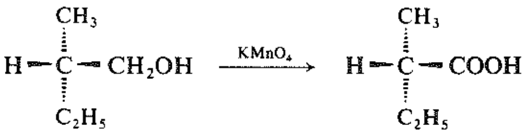
(S)-(−)-2-متيل-1-البوتانول

IV

(S)-(+)-1-كلورو-2-متيل البوتان

يمكننا أن نرى دون أن نعرف آلية هذا التفاعل أن الرابطة كربون-أكسجين قـد تعرضـت للكسـر، ولـم تتعـرض أي رابطة مع المركز الكيرالي للكسر. ولذلك يستبقى التشكيل مع بقاء CH_2Cl- شاغلة الموضع النسـبي نفسـه فـي المنتـج الذي كان مشغولاً بـ CH_2OH- في المتفاعل. نضع الكلوريد في أنبوب، ثم نضع الأنبوب في جهاز الاستقطاب، فنجد أن مستوي الضوء المستقطب قد دار إلى اليمين، وهـذا يعنـي أن المنتـج هـو (+)-1-كلـورو-2-متيـل البوتـان وبمـا أن للمركب (−)-2-متيل-1-البوتانول التشكيل III، فيجب أن يكون للمركـب (+)-1-كلـورو-2-متيـل البوتـان التشـكيل IV.

أو نؤكسد (−) -2-متيل-1-البوتانول ببرمنغنات البوتاسيوم فنحصل على حمض 2-متيل البوتانويك، ونجد أنه يدوّر مستوي الضوء المستقطب نحو اليمين. مرة أخرى لا يحصل كسر لأي رابطة مع المركز الكيرالي، ننسب التشـكيل V إلى حمض (+)-2-متيل البوتانويك.



III

(S)-(−)-2-متيل -1- البوتانول

V

حمض (S)-(+)-2-متيل البوتانويك

يمكننا دائماً تقريباً أن نبين هل كسرت رابطة مع المركز الكيرالي أم لا بتأمل بسيط لصيغ المتفاعلات والمنتجات كمـا فعلنـا فـي هـذه الحالات دون معرفة آلية التفاعل. غير أننا يجب أن نكون واعين لإمكانية حدوث كسر للرابطة وإعادة تشـكيلها أثنـاء سـير التفـاعل دون أن يكون ذلك ظاهراً للعيان. وهذا النوع من الأمور لا يحدث عشوائياً، بـل فـي حـالات خاصـة يسـتطيع الكيميـائي العضـوي تمييزهـا. تلعب

الكيمياء الفراغية حقاً دوراً رائداً في العملية التعليمية: إن إحدى أفضل الطرائق للكشف عن كسر خفي للرابطة هو أن نصمم تجربة إذا حدث فيها مثل هذا الكسر يجب أن يتناول مركزاً كيرالياً.

ولكن كيف يمكننا أن نعرف أولاً أن للمركب (−)-2-متيل-1-البوتانول التشكيل III؟ ينسب تشكيل هذا المركب إلى تشكيل مركب آخر وبالأسلوب نفسه ينسب هذا التشكيل الأخير إلى تشكيل ثالث وهكذا إلى أن نصل في النهاية إلى حمض (+)-الطرطريك وتحليل بيجفوت الذي استعمل فيه أشعة -X.

يمكننا القول أن (−)-2-متيل-1-البوتانول و (+)-الكلوريد و (+)-الحمض لها تشكيلات متشابهة. إن المتخايلات لهذه المركبات هي (+)-الكحول و (−)-الكلوريد و (−)-الحمض، مثلاً تشكل مجموعة أخرى من المركبات ذات التشكيلات مشابهة. يوجد للمركبين (−)-الكحول و(−) الكلوريد، مثلاً، تشكيلان متعاكسان. وسنرى لاحقاً أننا سنهتم بمعرفة هل المركبان يملكان تشكيلين متشابهين أم متعاكسين أكثر من اهتمامنا بمعرفة ما هو التشكيل الفعلي لكل مركب، وهذا يعني أننا سنكون أكثر اهتماماً بالتشكيلات النسبية من التشكيلات المطلقة.

نلاحظ في هذه المجموعة من المركبات ذات التشكيلات المتشابهة أن اثنين منها يمينيا التدوير ، أما الثالث فيساري التدوير. تعد إشارة الدوران وسيلة مهمة في تتبع آثار مماكب معين،مثل نقطة الغليان وقرينة الانكسار، فتعلمنا هل المركب الموجود لدينا هو نظامي البوتان أو إيزو البوتان. بعد أن تأكدت بنيتاهما الآن. ولكن امتلاك المركبين الإشارة نفسها أو إشارة معاكسة فيعني القليل لأنهما قد يملكان تشكيلين متشابهين أو تشكيلين مختلفين.

لقد تصادف أن يكون للمركبات الثلاثة التشكيل نفسه (S) ولكن هذا يعود، ببساطة، إلى أن للزمرتين CH_2Cl– و$COOH$– الأفضلية النسبية نفسها التي للزمرة CH_2OH–. فإذا أبدلنا الديتريوم بالكلور (مسألة: كيف يمكن تحقيق ذلك؟)، فإن تشكيل المنتج سيكون R، ومن الواضح حتى الآن، أنه من الممكن أن يكون له التشكيل نفسه الذي للكحول والهاليد والحمض. وفي الواقع إذا عدنا إلى كلوريد ثانوي البوتيل و2,1-ثنائي كلورو البوتان فإننا نرى أن التشكيلين المتشابهين I وII قد وصِّفا بشكل مختلف أحدهما S والآخر R. أما هنا فقد تحولت الزمرة (CH_3–) التي أفضليتها أدنى من أفضلية الزمرة C_2H_5– إلى الزمرة (CH_2Cl–) ذات الأفضلية الأعلى. لا يمكننا معرفة هل لمركبين التشكيل نفسه أو عكسه بمجرد النظر إلى الحروف المستعملة في توصيف تشكيليهما، بل يجب علينا معالجة تشكيليهما المطلقين والمشار إليهما بتلك الحروف ثم مقارنتهما.

مسألة 19.4 أي من التفاعلات الآتية يمكن استعماله بأمان في إيجاد الصلة بين التشكيلات؟

(أ) $(+)\text{-}C_6H_5CH(OH)CH_3 + PBr_3 \longrightarrow C_6H_5CHBrCH_3$

(ب) $(+)\text{-}CH_3CH_2CHClCH_3 + C_6H_6 + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$

(جـ) $(-)\text{-}C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2OH + HBr \longrightarrow C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2Br$

(د) $(+)\text{-}CH_3CH(OH)CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2CN$

(هـ) $(+)\text{-}CH_3CH_2C(=O)\text{-}^{18}OCH(CH_3)C_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2COO^- + CH_3CH_2CH^{18}OHCH_3$

(و) $(-)\text{-}CH_3CH_2CHBrCH_3 + C_2H_5O^-Na^+ \longrightarrow C_2H_5\text{–}O\text{–}CH(CH_3)CH_2CH_3$

(ز) $(+)\text{-}CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow{Na} CH_3CH_2CH(ONa)CH_3 \xrightarrow{C_2H_5Br} C_2H_5\text{–}O\text{–}CH(CH_3)CH_2CH_3$

مسألة 20.4 ما هو الاستنتاج العام الذي يمكن أن نستخلصه من كل من الملاحظات الآتية؟ (أ) وجد أن $CH_3CH_2CHOHCH_3$ الفعال ضوئياً يفقد فعاليته الضوئية إذا ترك محلوله المائي الحمضي فترة من الزمن. (ب) وجد أن $n\text{–}C_6H_{13}CHICH_3$ الفعال ضوئياً يفقد فعاليته الضوئية إذا ترك في محلول يحوي يوديد البوتاسيوم. (جـ) هل يمكنك اقتراح تجارب لاختبار استنتاجاتك؟ انظر الفقرة 29.3).

25.4 النقاوة الضوئية Optical purity

يمكن استخدام التفاعلات التي لا يحدث فيها كسر للروابط مع المركز الكيرالي، للحصول على نوع آخر من المعلومات المهمة جداً مثل التدويرات النوعية للمركبات النقية ضوئياً. فمركب 2–متيل–1–البوتانول الذي يستحصل من زيت الفوزيل والذي يقوم بتدوير نوعي يساوي −5.90° نقي ضوئياً وهو يشبه في ذلك معظم المركبات الكيرالية المستخلصة من مصادر بيولوجية، وهذا يعني أنه يتكون من متخايل واحد فقط، ولايحوي أي أثر من المركب الذي هو خياله في المرآة. وجد عند معالجة هذه المادة بكلوريد الهيدروجين أن التدوير النوعي لـ 1–كلورو–2–متيل البوتان المتشكل يساوي +1.67°. وبما أنه لم تنكسر أي رابطة مع المركز الكيرالي، فإن كل جزيء من الكحول ذي التشكيل III يتحول إلى جزيء من الكلوريد ذي التشكيل IV؛ وحيث أن الكحول كان نقياً ضوئياً. وبما أن التدوير الأعظمي أصبح مُثبتاً، فيمكن لأي شخص تعيين النقاوة الضوئية لعينة من 1–كلورو–2–متيل البوتان في لحظات قليلة بقياس تدويره النوعي.

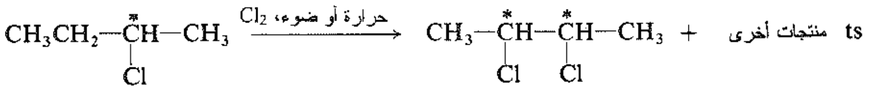
إذا كان التدوير الذي تسببه عينة من الكلوريد يساوي +0.835° وهذا يعني 50% من التدوير الأعظمي. فإننا نقول أن النقاوة الضوئية للمادة 50%. وعلى هذا فإن مكونات المزيج هي المماكب (+) والمماكب (±) (وليس المماكب (+) والمماكب (−)). (مسألة: ما هي النسبة المئوية لكل من المماكب (+) والمماكب (−) في العينة؟)

مسألة 21.4 تنبأ بالتدوير النوعي للكلوريد الناتج عن معالجة 2–متيل–1–البوتانول الذي تدويره النوعي +3.54° بكلوريد الهيدروجين.

26.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية. توليد مركز كيرالي ثاني

Reactions of chiral molecules. Generation of a second chiral center

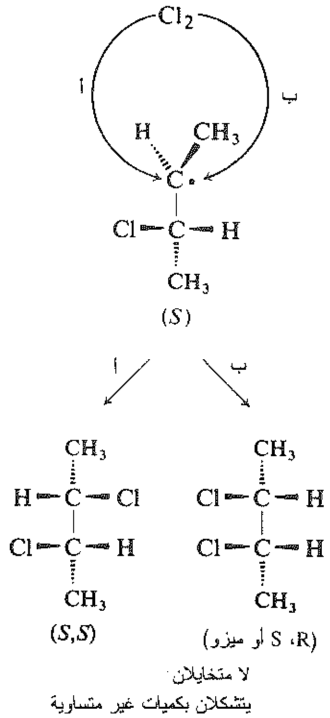
لنعد إلى التفاعل الذي استخدمناه مثلاً في الفقرة 23.4 وهو الكلورة بالجذر الحر لكلوريد ثانوي البوتيل، ولكن سنركز انتباهنا هذه المرة على واحد من المنتجات الأخرى، هو المنتج الذي يتولد فيه مركز كيرالي ثان، وهذا المنتج هو 3,2–ثنائي كلورو البوتان. وقد رأينا أن هذا المركب يوجد على هيئة ثلاثة مماكبات فراغية: واحدٌ ميزو وزوجان متخايلان (الفقرة 18.4).



كلوريد ثانوي البوتيل — 3،2– ثنائي كلورو البوتان

لنفترض أننا أجرينا كلورة ثانوي البوتيل الفعال ضوئياً (لنقُل المماكب S) ، ثم فصلنا 3,2–ثنائي كلورو البوتانات

عن المنتجات الأخرى (المماكب 3,1، والمماكب 2,2، إلخ) بالتقطير التجزيئي. ماهي المماكبات الفراغية التي نتوقع أن نجدها؟



الشكل 4.4 : توليد مركز كيرالي ثانٍ. التشكيل عند المركز الكيرالي الأصلي يبقى دون تغيير. يصبح الكلور مرتبطاً عبر (أ) و (ب) ليعطي مماكبين لامتخايلين وبكميات غير متساوية.

يبين الشكل 4.4 مسار التفاعل. وهناك ثلاث نقاط مهمة موضحة بما يلي:

(1) بما أنه لم تتكسر أي روابط مع المركز الكيرالي الأصلي C–2 فإن جميع المنتجات تبقى محتفظة بتشكيلها. يجب أن يطبق هذا الأمر في جميع الحالات التي يتولد فيها مركز كيرالي ثان.

(2) يوجد تشكيلان محتملان عند المركز الكيرالي الجديد C–3، ويظهر كلاهما في الشكل. ينتج التشكيلان في هذه الحالة الخاصة من الهجومين (أ) و (ب) على جانبي القسم المنبسط من الجذر الحرمعطياً المنتجين S,S وS,R (أو ميزو).

في الواقع لا ينتج في بعض التفاعلات التشكيلان كلاهما ولكن يجب أن نأخذ في الحسبان دائماً إمكانية ذلك. وهذه هي نقطة الانطلاق. (وسنعود إلى هذه النقطة في الفقرة 1.10)

(3) سيتشكل المنتجان المتخايلان في هذه الحالة بكميات غير متساوية ومن المحتمل أن يعود ذلك إلى أن الهجوم (أ) والهجوم (ب) ليسا متكافئين. وهذه النقطة يمكن تطبيقها حيثما تتشكل هذه المنتجات اللامتخايلة.

نرى في الفقرة 22.4 أن توليد أول مركز كيرالي يعطي كميات متساوية من المتخايلين، وهذا يعني تكوّن مزيج راسيمي عديم الفعالية الضوئية. والآن نرى أن توليد مركز كيرالي جديد في المركب الذي هو أصلاً فعال ضوئياً يعطي منتجاً فعالاً ضوئياً حاوياً على كميات متساوية من المماكبين اللامتخايلين.

لنفرض أن المنتجات من (S)–كلوريد ثانوي البوتيل تبين أن نسبة S,S: ميزو هي 71:29 (كما هو واقع الحال). ماذا يمكننا أن نحصل من كلورة (R)–كلوريد ثانوي البوتيل؟ سنحصل على المنتجين R,R وميزو، وستكون النسبة R,R: ميزو 71:29 تماماً. ومهما كان نوع العامل الذي يجعل منتج الميزو متفوقاً على المنتج S,S فإنه يجعل منتج

الميزو متفوقاً على المنتج R,R، وإلى المدى نفسه تماماً.

وأخيراً ماذا نتوقع أن نحصل من كلوريد ثانوي البوتيل الراسيمي غير الفعال ضوئياً؟ المماكب S الموجود في المزيج سيعطينا المنتجين S,S وميزو بنسبة 71:29 أما المماكب R فسيعطينا R,R وميزو وبنسبة 71:29. وبما أنه توجد كميتان متساويتان من المتفاعلين S وR، فإن المجموعتين من المنتجات تتوازنان، ونحصل في النتيجة على مزيج راسيمي وميزو بنسبة 71:29. المتفاعلات غير الفعالة ضوئياً تعطي منتجات غير فعالة ضوئياً.

هناك مسألة تتطلب مناقشة لاحقة. لماذا تتشكل المنتجات اللاامتخايلة بكميات ليست متساوية؟ يعود سبب ذلك إلى أن الجذر المتوسط لـ 3–كلورو–2–البوتيل في الشكل 4.4 يحوي مسبقاً مركزاً كيرالياً. والجذر الحر كيرالي ويعوزه التناظر الضروري لجعل الهجوم على الجانبين متساوياً (اصنع نموذجاً للجذر وتأكد لنفسك أن الأمر هو كذلك).

مسألة 22.4 أُجري كل من التفاعلات الآتية، وفصلت المنتجات بعناية بالتقطير أو إعادة التبلور التجزيئيين. بيّن في كل تفاعل ما هو عدد الأجزاء التي ستجمع. أرسم الصيغ الكيميائية الفراغية للمركب أو المركبات المكونة للجزء ثم وصّفها وفق S/R. بيّن أي جزء سيبدي عند جمعه فعالية ضوئية أو عدم فعالية ضوئية.

(أ) الهلجنة الأحادية للمركب R–كلوريد ثانوي البوتيل عند الدرجة 300°س.

(ب) الهلجنة الأحادية لكلوريد ثانوي البوتيل الراسيمي عند الدرجة 300°س.

(جـ) الهلجنة الأحادية لـ 1–كلورو–2–متيل البوتان الراسيمي عند الدرجة 300°س.

27.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية مع الكواشف الفعالة ضوئياً. التفريق

Reactions of chiral molecules with optical active reagents. Resolution

ناقشنا حتى الآن في هذا الفصل تفاعلات المركبات الكيرالية مع الكواشف غير الفعالة ضوئياً. دعنا ندرس الآن تفاعلاتها مع كواشف فعالة ضوئياً، ثم نتفحص أحد أهم تطبيقاتها وهو تفريق resolution المزيج الراسيمي. وهذا يعني فصل المزيج الراسيمي إلى متخايلات.

نحن نعرف (الفقرة 22.4) أنه عندما تشكل المتفاعلات غير الفعالة ضوئياً مركباً كيرالياً يكون المنتج مزيجاً راسيمياً. ونعرف أن المتخايلات المكونة للمزيج الراسيمي تملك خواصاً فيزيائية متشابهة (ما عدا اتجاه تدوير مستوي الضوء المستقطب)، ولذلك كان من الصعب فصلها بالطرائق العادية كالتقطير التجزيئي والتبلور التجزيئي. ومع ذلك فقد ورد في متن هذا الكتاب إشارات عديدة لتجارب أجريت باستخدام مركبات فعالة ضوئياً مثل (+)–كحول ثانوي البوتيل، و(–)–2–برومو الأوكتان و(–) كلوريد–α–فنيل الإتيل، و(+)–α–فنيل بروبيون الأميد. فكيف أمكن الحصول على مثل هذه المركبات الفعالة ضوئياً؟

يمكن الحصول على بعض المركبات الفعالة ضوئياً من مصادر طبيعية، حيث تنتج بعض العضويات عادة واحد فقط من الزوجين المتخايلين. وهكذا يتكون (–)–2–متيل–1–البوتانول فقط من تخمر النشويات، و(+)–حمض اللبن (اللاكتيك) $CH_3CHOHCOOH$ فقط عند تقلص العضلات، ويستحصل (–) حمض الماليك $HOOCCH_2CHOHCOOH$ فقط من عصير الفواكه، و(–) الكينين فقط من قشور شجرة الكينا. وفي الحقيقة أننا نتعامل مع مواد فعالة ضوئياً إلى درجة لايمكننا استيعابها. فنحن نأكل الخبز الفعال ضوئياً، واللحم الفعال ضوئياً،

ونعيش في بيوت، ونلبس ملابسَ ونقرأ كتباً مصنوعة من السيللوز الفعال ضوئياً. والبروتينات التي تكوّن عضلاتنا وأنسجتنا الأخرى، والغلوكوجين في كبدنا والغلوكوز في دمنا، وكذلك الأنزيمات والهرمونات التي تساعدنا على النمو، والتي تنظم العمليات الحيوية في أجسامنا، كل هذه المواد فعالة ضوئياً. وتكون المركبات المتكونة طبيعياً فعالة ضوئياً لأن الأنزيمات التي تعمل على تكوينها (وغالباً المواد الأولية التي تصنع منها) هي نفسها فعالة ضوئياً. أما فيما يتعلق بأصل الأنزيمات الفعالة ضوئياً فليس بإمكاننا فعل أي شيء سوى التخمين.

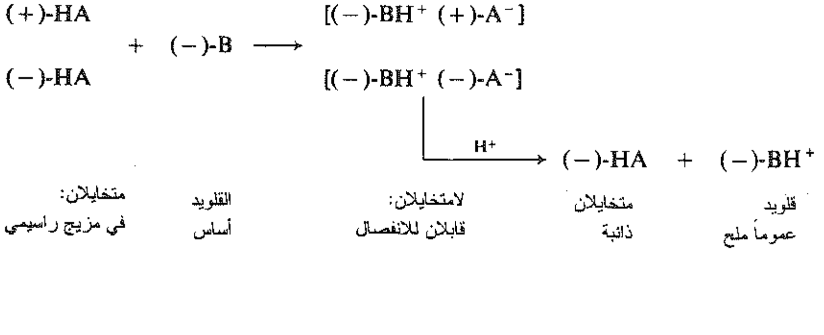
وقد ذكر أن الحموض الأمينية التي تشكل الوحدات البنائية في البروتينات، موجودة في النيازك، ولكن بكميات ضئيلة جداً مما قاد إلى وضع الفرضية التالية:" ما يبدو أنه وقع أقدام سماوية، قد يكون بديلاً للبصمة الأرضية". وإن البرهان الذي اعتمده بونامبيروما Cyril Ponnamperuma من جامعة ميريلاند على أن الحموض الأمينية المستخلصة من النيازك ذات منشأ غير أرضي يعود جزئياً إلى أن هذه الحموض ليست فعالة ضوئياً، أي أنها ليست مثل الملوثات الأرضية الناتجة عن المصادر الحيوية.

من هذه المركبات الطبيعية المنشأ، يمكن أن تُصنع المركبات الأخرى الفعالة ضوئياً. كنا قد رأينا كيف يتحول (−)–2–متيل–1–البوتانول، مثلاً، إلى كلوريد أو حمض دون أن يفقد تشكيله (الفقرة 24.4)، ويمكن لهذه المركبات الفعالة ضوئياً أن تتحول بدورها إلى مركبات أخرى كثيرة.

ويمكن الحصول على غالبية المركبات الفعالة ضوئياً من تفريق المزيج الراسيمي، وهذا يعني فصل المزيج الراسيمي إلى متخايلاته. ويمكن تحقيق عمليات التفريق هذه عبر استعمال كواشف هي نفسها فعالة ضوئياً، وكواشف كهذه يمكن الحصول عليها عموماً من مصادر طبيعية.

اعتمدت معظم عمليات التفريق التي أجريت على تفاعلات الأسس العضوية مع حموض عضوية وإعطاء أملاح. لنفترض، مثلاً أننا حضرنا حمض HA (±) الراسيمي. وتوجد أسس معقدة جداً تعزل من نباتات مختلفة تدعى القلويدات أو أشباه القلويات Alkaloids (وهذا يعني أنها تشبه القلويات)، نذكر منها الكوكايين والمورفين والتريكنين والكينين. إن معظم القلويدات التي تتشكل في النباتات هي أحد شكلي المتخايلين الممكنين فقط، وبالتالي فإنها فعالة ضوئياً. لندرس أحد هذه الأسس الفعالة ضوئياً، وليكن يساري التدوير B–(−)، نمزج هذا الأساس مع الحمض HA–(±) الراسيمي. يكون الحمض موجوداً على هيئة تشكيلين، أما الأساس فيكون على هيئة تشكيل واحد. ينتج عن عملية المزج هذه بلورات ملحين مختلفين هما $[(-)\text{–}BH^+(+)\text{–}A^-]$ و $[(-)\text{–}BH^+(-)\text{–}A^-]$.

ما هي العلاقة بين هذين الملحين. إنهما ليسا قابلين للانطباق. وهما ليسا خياليين في المرآة، حيث أن القسمين الأساسيين ليسا خياليين في المرآة. إن الملحين مماكبان فراغيان وهما ليسا متخايلين، ولذلك فهما مماكبان لا متخايلان.



يملك الملحان المتخايلان، طبعاً، خواص فيزيائية مختلفة بما فيها الذوبان في مذيب معين. ولذلك يمكن فصلهما بالتبلور التجزيئي وبعد فصل الملحين يمكن استعادة الحمض الفعال ضوئياً بإضافة حمض معدني قوي يحل محل الحمض العضوي الضعيف. فإذا نقي الملح بعناية بإعادة تبلوره عدة مرات لإزالة جميع آثار مماكبه اللامتخايل، عندها يكون الحمض الناتج عنه نقياً ضوئياً. ومن بين أشباه القلويات الشائعة الاستعمال لهذا الغرض نذكر (−)-البروسين و (−)-الكينين و (−)-الستريكنين و(+)-السينكونين.

ويجري تفريق الأسس العضوية بعملية معاكسة للعملية التي شرحت قبل قليل، وذلك باستعمال الحموض الطبيعية المنشأ والفعالة ضوئياً مثل (−) حمض الماليك. أما تفريق الكحولات الذي سنجد أنه ذو أهمية خاصة في الاصطناع، فإنه يطرح مشكلة خاصة. بما أن الكحولات ليست أساسية أو حمضية، فإنه لا يمكن تفريقها بتكوين مباشر للأملاح. وهي ما تزال تُفرق بطريقة بارعة شرحناها قبل قليل، وذلك بربطها «بمقبض handle» حمضي يسمح بتشكيل الأملاح، وبعد ذلك يمكن إزاحتها عندما لا تعد هناك حاجة إليها.

يمكن كذلك تفريق مركبات أخرى غير الأسس والحموض والكحولات العضوية، ومع أن كيميائيتها الخاصة تختلف عن تشكيل الأملاح الذي شرحناه قبل قليل، فإن مبدأ التفريق يبقى هو نفسه: يحول المزيج الراسيمي إلى مزيج من المماكبات اللامتخايلة باستعمال كاشف فعال ضوئياً، ومن ثم يفصل.

28.4 تفاعلات الجزيئات الكيرالية. آلية الكلورة بالجذر الحر

Reactions of chiral molecules. mechanism of free–radical chlorination

ناقشنا حتى الآن فقط تفاعلات الجزيئات الكيرالية، التي لا تنكسر فيها الروابط مع المركز الكيرالي. ما هي الكيمياء الفراغية للتفاعلات التي يحدث فيها كسر الروابط مع المركز الكيرالي؟

الجواب هو أن ذلك يتوقف على الآلية التي يجري وفقها التفاعل. وتقدم لنا دراسة كيمياء التفاعل الفراغية معلومات عنه لا يمكن أن نحصل عليها بأي طريقة أخرى.

فالكيمياء الفراغية، مثلاً، تلعب دوراً مهماً في صياغة الآلية التي كانت الأساس في مناقشة هلجنة الألكانات (الفصل 3). وفيما يلي نورد خطوتي انتشار السلسلة في هذه الآلية:

$$X\cdot + R–H \longrightarrow H–X + R\cdot \quad (2\text{ أ})$$

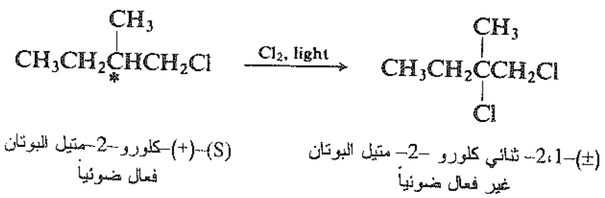
$$R\cdot + X_2 \longrightarrow R–X + X\cdot \quad (3\text{ أ})$$

لقد كانت الدلائل المتوافرة حتى عام 1940 متوافقة مع الحالتين البديلتين التاليتين:

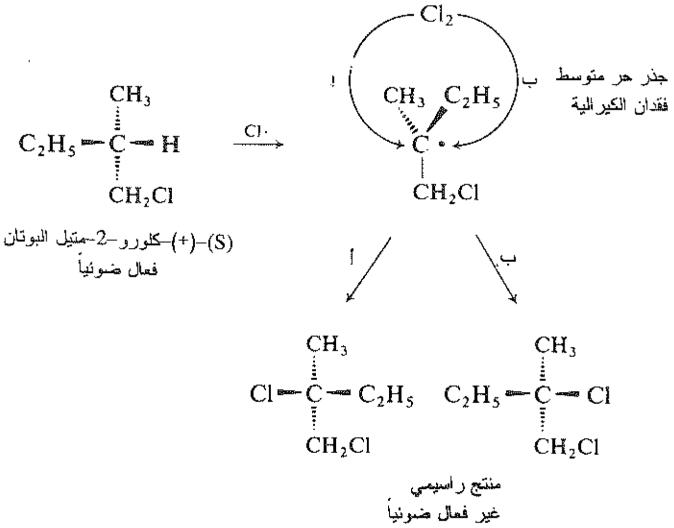
$$X\cdot + R–H \longrightarrow R–X + H\cdot \quad (2\text{ ب})$$

$$H\cdot + X_2 \longrightarrow H–X+X\cdot \quad (3\text{ ب})$$

وللمفاضلة بين هاتين الآليتين قام هـ. س. براون وكاراش وت.هـ. شاو العاملين في جامعة شيكاغو بإجراء هلجنة كيميائية ضوئية لمركب (S)-(+)-1-كلورو-2-متيل البوتان الفعال ضوئياً، وجدوا أن عدد المنتجات المتماكبة المتكونة يتوافق مع المواضع المختلفة في الجزيء. (مسألة: ما هي هذه المنتجات؟) وقد ركز هؤلاء العلماء اهتمامهم على أحد هذه المنتجات وهو 2,1-ثنائي كلورو-2-متيل البوتان، الناتج من الاستبدال عند المركز الكيرالي C-2.



وقد خططوا لإجراء تجربة تقوم على الأسس الآتية. تختلف الآليتان عن بعضهما، ويكمن الاختلاف في جذر الألكيل الحر المتوسط أم لا، وفي البنية الأكثر احتمالاً لمثل هذا الجذر التي اقترحها هؤلاء العلماء والتي كانت منبسطة ـ وهو ما تبين صحته فيما بعد ـ وفيها يفقد الجذر كيراليته الأصلية. ومن المحتمل أن يكون ارتباط الكلور إلى أي من وجهي الجذر متساوياً، بحيث أن المادة فعالة ضوئياً يمكن أن تعطي منتجاً راسيمياً. وهذا يعني أن التفاعل يجري مترافقاً مع حدوث رسمزة (انظر الشكل 5.4).



الشكل 5.4 : رسمزة من خلال تشكل الجذر الحر. يصبح الكلور مرتبطاً بأحد وجهي الجذر الحر، عبر (أ) أو (ب) للحصول على متخايلات بكميات متساوية.

أما الآلية البديلة، التي يرتبط فيها الكلور بالجزيء، في حين ينزاح الهيدروجين، فلم يستطيع هؤلاء العلماء التوصل إلى استنتاج سوى أن تشكل المنتج غير الفعّال ضوئياً هو أمر ضئيل الاحتمال. فلا يوجد بالتأكيد سبب يدعو لتوقع أن يكون الهجوم من الخلف (أي من الوجه المعاكس للهيدروجين) يمكن أن يحدث بالدرجة نفسها التي يحدث فيها الهجوم من الأمام. (أما في تفاعلات الإحلال غير المتجانسة، فإن الهجوم يحدث عموماً من الخلف).

وقد استطاعوا بالتقطير التجزيئي فصل 2,1–ثنائي كلورو–2–متيل البوتان من المزيج التفاعلي، ووجدوا أنه غير فعال ضوئياً. واستنتجوا من هذا أن الآلية الصحيحة هي تلك المتضمنة جذور الألكيل الحرة (2أ) و (3أ). وقد قبلت هذه الآلية الآن دون أي مناقشة. رأينا في الفقرة 21.2 أن القوى النسبية للروابط هيدروجين–كلور وكربون–كلور تجبر التفاعل على اتباع هذا المسار. ويشار اليوم مراراً إلى عمل براون وكاراش وشاو على أنه الدليل على السلوك الكيميائي الفراغي للجذور الحرة مع الإشارة أيضاً إلى الأهمية الأساسية للعمل الآخر المعاكس تماماً لهذا العمل.

يمكننا أن نرى كيف تمد الكيمياء الفراغية الكيميائي العضوي بإحدى أهم الأدوات كفاءة في تفسير ما يجـري في التفاعل الكيميائي.

مسألة 23.4 لا يبرهن هذا العمل أن الجذور الحرة منبسطة. مع أي بنية أخرى للجذور تتوافق الرسمزة. فسر ذلـك (انظر الفقرة 22.2).

مسألة 24.4 تعطي الكلورة بالجذر الحر لـ(S)–(+)–1–كلورو–2–متيل البوتان ستة أجزاء لها الصيغـة $C_5H_{10}Cl_2$. وجد أن أربعة أجزاء منها فعّالة ضوئياً، وأن اثنين منها غير فعالين ضوئياً. ارسم الصيـغ البنيويـة للمركبـات المكونـة لكل جزء. علل بالتفصيل الفعالية الضوئية أو عدمها في كل حالة.

مســـائـــل

1. ماذا يعني كل مما يلي:

(أ) فعالية ضوئية

(ب) يميني التدوير

(جـ) يساري التدوير

(د) تدوير نوعي

(هـ) كيرالية

(و) جزيء كيرالي

(ز) مركز كيرالي

(حـ) قابل للانطباق

(ط) متخايلات

(ي) مماكبات لامتخايلة

(ك) مركب ميزو

(ل) مزيج راسيمي

(م) تشكيل

(ن) تهايؤات

(س) R

(ع) S

(ف) +

(ص) −

(ق) مماكبات تشكيلية

(ر) مماكبات تهايؤية

2. (أ) ما هو الشرط اللازم والكافي لحدوث التخايل؟ (ب) ما هو الشرط اللازم وغير الكافي لحدوث الفعالية الضوئية؟ (جـ) ما هي الشروط التي يجب توافرها لملاحظة الفعالية الضوئية. (د) كيف يمكنك أن تقول عن مركـب مـن صيغته أنه يوجد على هيئة متخايلين أو لا؟ (هـ) ما هي القيود التي يجب تطبيقها عند استخدام الصيغ المستوية في (د)؟ وعنـد استخدام النماذج في (د)؟ (و) كيف يمكنك أن تقرر هل يجب أن يوصّف الجزيء على أنه R أو S؟

3. قارن الأشكال يمينية التدوير ويسارية التدوير للكحول ثانوي البوتيل $CH_3CH_2CHOHCH_3$ من حيث:

(أ) نقطة الغليان

(ب) نقطة الانصهار

(جـ) الكثافة النسبية

(د) التدوير النوعي

(هـ) قرينة الانكسار

(و) الذوبان في 100 غرام من الماء

(ز) سرعة التفاعل مع HBr

(حـ) طيف الأشعة تحت الحمراء

(ط) طيف NMR

(ي) الامتزاز على الألومينا

(ك) زمن الاستبقاء في الكروماتوغرافيا الغازية (ل) التوصيف حسب R أو S

4. أي من الأشياء الآتية كيرالية؟

(أ) المسمار، البرغي، زوجا المقص، السكين، ملف الخيوط (بكرة)

(ب) القفاز، الحذاء، الجراب، الكنزة ذات الياقة العالية، المعطف، شال يلف حول العنق.

(جـ) قطع بناء يلعب بها الأطفال، كرة مطاطية، هرم خوفو، اللولب أو الحلزون، اللولب المضاعف (الشكل 14.36).

(د) كرة السلة، كرة القدم، مضرب التنس، هراوة الغولف، عصا البيسبول، ماسورة المدفع، ماسورة البندقية.

(هـ) يدك، قدمك، أذنك، أنفك، نفسك.

5. إذا افترضنا أن يديك متكافئتان من حيث القوة والمهارة، أي من الأعمال الآتية يمكنك تأديتها بسرعة وكفاءة متساويتين

(أ) تدوير بزال، نشر لوح، فتح ثقب.

(ب) فتح باب، فتح علبة شراب خفيف ، فتح علبة قهوة، فتح صنبور ماء حار.

(جـ) توقيع اسمك، بري قلم الرصاص، رمي الكرة، مصافحة اليدين مع اليد اليمنى لشخص ما. التقليب إلى الصفحة 164.

6. ارسم المتخايلين (إن وجدا) ووصّفهما بالسابقتين R أو S لكل مما يلي:

(أ) 3–برومو الهكسان

(ب) 3–كلورو–3–ميتيل البنتان

(جـ) 2,1–ثنائي برومو–2–ميتيل البوتان

(د) 3,1–ثنائي كلورو البنتان

(هـ) 3–كلورو–5,2,2–ثلاثي ميتيل الهكسان

(و) 1–ديتريو–1–كلورو البوتان $CH_3CH_2CH_2CHDCl$

7. (أ) ما هو الألكان ذو الوزن الجزيئي الأقل الذي يكون كيرالياً. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لمتخايليه وتوصيفهما بالسابقتين R أو S. (ب) هل يوجد ألكان آخر له الوزن الجزيئي نفسه وكيرالياً أيضاً. أرسم بنيته وأعطِ اسمه ووصفاً لمتخايليه بالسابقتين R أو S.

8. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لجميع المماكبات الفراغية الممكنة لكل من المركبات الآتية. أورد اسم أزواج المتخايلات ومركبات ميزو.

اذكر أي من المماكبات ستكون فعالة ضوئياً إذا فصلت عن غيرها من المماكبات الفراغية . اذكر مماكب واحد من كل مجموعة ووصّفه حسب S/R.

(أ) $CH_3CHBrCHOHCH_3$

(ب) $CH_3CHBrCHBrCH_2Br$

(جـ) $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_5$

(د) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

(هـ) $CH_3CH(C_6H_5)CHOHCH_3$

(و) $CH_3CHOHCHOHCHOHCH_2OH$

(ز) $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$

(حـ) $CH_2–CHCl$ / $CH_2–CHCl$ (حلقة رباعية: CH_2 مرتبطة بـ CH_2، و $CHCl$ مرتبطة بـ $CHCl$) اصنع نماذج

(ط) CH_2-CHCl
$CHCl-CH_2$

(ك) كلوريد ثانوي بوتيل إتيل متيل نظامي بروبيل الأمونيوم

(ي) كلوريد نظامي بوتيل إتيل متيل نظامي بروبيل الأمونيوم $(RR'R''R'''N)^+Cl^-$، (انظر الفقرة 12.1)

9. (أ) في دراستنا لكلورة البروبان أمكن فصل أربعة منتجات (A وB وC وD) لها الصيغة $C_3H_6Cl_2$. ما هي بنية كل منها؟

(ب) أُخضع كل منها إلى كلورة لاحقة، وعين عدد منتجات ثلاثي كلورو ($C_3H_5Cl_3$) الناتجة من كل عملية بوساطة الكروماتوغرافيا الغازية. وقد أعطى A منتجاً واحداً، وأعطى B اثنين، أما C وD فقد أعطى كل منهما ثلاثة. ما هي بنية A؟ وB؟ وC؟ وD؟

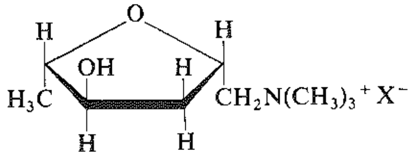
(جـ) حضر المركب C بطريقة اصطناع أخرى على هيئة فعالة ضوئيا. ما هي الآن بنية C؟ وبنية D؟

(د) عند كلورة C الفعال ضوئياً، كان أحد مركبات ثلاثي كلورو البروبان الناتجة فعالً ضوئياً، أما الاثنان الآخران فكانا غير فعالين ضوئياً. ما هي بنية المماكب الفعال ضوئياً؟ وما هي بنية المركبين الآخرين؟

10. ارسم المماكبات التشكيلية (إن وجدت): (أ) CH_2BrCH_2Cl؛ (ب) $CH_3CHBrCH_2Cl$ (جـ) ارسم جميع متهايئات مادة (آ) و(ب). أورد إسم أزواج المتخايلات التهايؤية.

11. المتهايء الأكثر استقراراً لكلوريد نظامي البروبيل $CH_3CH_2-CH_2Cl$ هو المركب اليسار. ماذا يشير هذا عن التآثر بين $Cl-$ وCH_3-؟ كيف تعلل هذا التآثر؟ (راجع الفقرة 19.1)

12. في شهر أوكتوبر (تشرين الأول) عام 1929. مات عالم الفطريات جورج هاريسون في بيت صغير مهجور في ديفون شاير، وهو في أواسط عمره بعد أن تناول وجبة الفطور حضرها من قلنسوات فطرية مهترئة من النوع أمانيتا الصفراء المحمرة Amanita rubescens جمعها من غابة مساحتها 5 هكتارات. وكان سبب الوفاة التسمم بالموسكارين muscarine، وهي قلويد موجود في الأمانيتا موسكاريا (Amanita muscaria).



الموسكارين

القلويد الموجود في فطر Amanita muscaria

افترض أنك السيد جيمس لوبوك مفتش في مكتب التحقيق، طُلب منك أن تساعد على حل هذه المشكلة المعقدة لمصلحة التحقيق:

(أ) هل وجدت مادة الأمانيتا موسكاريا القاتلة طريقها صدفة إلى شبيهتها amanita rubescens الأقل ضرراً.

أو (ب) الجرعة القاتلة من مادة الموسكارين المصنعة والمسروقة من مخبر في لندن، أضيفت عمداً إلى القدر الذي أعد فيه الطعام، وربما يكون ذلك من فعل عشيق زوجته السيدة هاريسون.

لنفترض أنه توافر لديك محلول من الموسكارين الذي عزلته مما تبقى من الحساء، ومخبر مجهز جيداً (يوافق العام

1929) وفترة عشر دقائق. بيّن ماذا يمكنك فعله لإعطاء جواب محدد على السؤال. هل وجدت الأمانيتا موسكاريا في وجبة السيد هاريسون، أم أفسد الحساء عمداً وعن سابق تصميم بعملية طهو ثانية؟

13. يُجرى كل من التفاعلات الآتية، وتُفصل المنتجات بعناية بالتقطيرالتجزيئي أو بإعادة التبلور. ما هو عدد الأجزاء التي تجمع في كل تفاعل. ضع الصيغ الكيميائية الفراغية للمركب أو المركبات المكونة لكل جزء، أورد إسم كل منها حسب S/R. بين هل كل جزء يبدي بمجرد جمعه فعالية ضوئية أو عدم فعالية ضوئية.

(أ) نظامي البنتان + $Cl_2(300°C) \longrightarrow C_5H_{11}Cl$

(ب) 1–كلورو البنتان + $Cl_2(300°C) \longrightarrow C_5H_{10}Cl_2$

(جـ) (S)–2–كلورو البنتان + $Cl_2(300°C) \longrightarrow C_5H_{10}Cl_2$

(د) (R)–2–كلورو–3,2–ثنائي متيل البنتان + $Cl_2\ (300°C) \longrightarrow C_7H_{14}Cl_2$

(هـ) *meso*–$HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH + HNO_3 \longrightarrow HOCH_2CHOHCHOHCOOH$

(و) (S)–3–كلورو–1–البوتن + HCl ⟶ 3,2–ثنائي كلورو–2–متيل البوتان

(ز) $C_6H_5COCHOHC_6H_5$ الراسيمي + H_2/Ni حفاز $\longrightarrow C_6H_5CHOHCHOHC_6H_5$

14. بين التشكيل المطلق والتوصيف حسب S/R للمركبات K–E

(أ) (R)–$HOCH_2CHOHCH{=}CH_2$ + $KMnO_4$ القلوي والبارد ⟶ E (فعال ضوئياً) + F (غير فعال ضوئياً)

E و F هي $HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH$

(ب) (S)–1–كلورو–2–متيل البوتان + Li ثم + CuI ⟶ G

(جـ) (S)–1–كلورو–2–متيل البوتان + G ⟶ H

(د) (R,R)–$HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH + HBr \longrightarrow I(HOCH_2CHOHCHOHCH_2Br)$

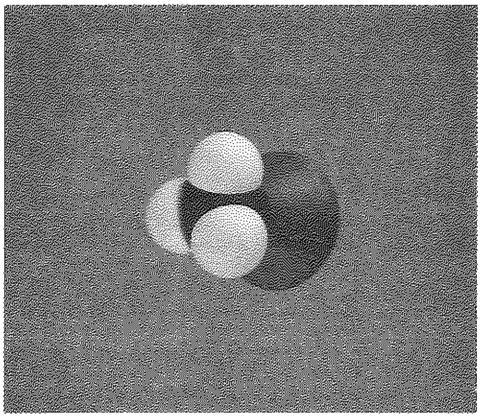
(هـ) (R)–2–إتيل–3–متيل–1–البنتن$(CH_3CH_2CH(CH_3)C(C_2H_5){=}CH_2$ + H_2/Ni ⟶

K (غير فعال ضوئياً) + J (فعال ضوئياً)؛ J و K كلاهما C_8H_{18}.

15. تركت زيادة من حمض $CH_3CHClCOOH$ الراسيمي تتفاعل مع (S)–2–متيل–1–البوتانول فتشكل الإستر

$$CH_3CHCl\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$$

وبعد ذلك قُطّر المزيج بعناية. أمكن الحصول على ثلاثة أجزاء fractions فعالة ضوئياً. ضع الصيغ الكيميائية الفراغية للمركب أو المركبات المكونة لكل جزء.



5

هاليدات الألكيل Alkyl Halides

الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي *Nucleophilic Aliphatic Substitution*

1.5 الكيمياء المتجانسة واللامتجانسة Homolytic and heterolytic chemistry

تدين الكيمياء بوجودها إلى التحول الكيميائي وهو تحول مادة إلى مادة أخرى.

يتحول جزيء قديم إلى آخر جديد، أي تنكسر روابط قديمة، وتتشكل روابط جديدة وهي غالباً روابط تشاركية في حالة المركبات العضوية.

يمكن، الآن، كما رأينا في الفقرة (14.1)، أن يتحقق كسر رابطة تشاركية بأسلوبين أساسيين مختلفين، تبعاً لما يحدث للالكترونين المشكلين للشفع الرابط، ففي حالة التحلل المتجانس، يذهب كل الكترون إلى أحد الشظيتين؛ وفي حالة التحلل اللامتجانس، يذهب الالكترونان إلى الشظية نفسها. استخدم التعبيران «تحلل متجانس» و«التحلل اللامتجانس»، فقط، بمعنييهما الأدبيين للتعبير عن كسر رابطة. غير أن الصفتين «متجانس» و«لامتجانس» قد استخدمتا ـ رغبة في كلمات أفضل ـ بالمعنى الجدي، لتغطية أسلوب تشكل الرابطة بشكل أفضل، وكذلك لتمييز صنفين عريضين من التفاعلات العضوية.

وهكذا، تكون التفاعلات المتجانسة تلك التفاعلات التي يبتعد فيها الكترونا الشفع الرابط عن بعضهما البعض بشكل منفرد. سواء تكونت الروابط أو كسرت، أو كسرت وتكونت في الوقت نفسه فتأخذ كل من الذرتين المتباعدتين أحد الكتروني الربط، وتقدم كل من الذرتين الراغبتين في الارتباط، أحد الكتروني الربط.

$$A{:}B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$$

$$A\cdot + \cdot B \longrightarrow A{:}B$$

$$C\cdot + A{:}B \longrightarrow C{:}A + \cdot B$$

وتكون التفاعلات اللامتجانسة تلك التفاعلات التي يبتعد فيها الكترونا الشفع الرابط على شكل شفع الكتروني. سواء كسرت الروابط أو تكونت، أو كسرت وتكونت في الوقت نفسه، فتأخذ إحدى الذرتين المبتعدتين الالكترونين

الرابطين كليهما وتقدم إحدى الذرتين الراغبتين في الاتصال الالكترونين الرابطين كليهما.

$$A{:}B \longrightarrow A + {:}B$$

$$A + {:}B \longrightarrow A{:}B$$

$$C + A{:}B \longrightarrow C{:}A + {:}B$$

وهكذا، تكون الكيمياء المتجانسة كيمياء الالكترون المفرد؛ وتكون الكيمياء اللامتجانسة، كيمياء الشفع الالكتروني. وبينما تعنى الكيمياء المتجانسة بالدقائق المعتدلة والمسماة جذوراً حرة، تعنى الكيمياء اللامتجانسة بالدقائق الموجبة والسالبة الشحنة، أي بالكاتيونات والأنيونات. تجرى التفاعلات المتجانسة نموذجياً، في الطور الغازي، أو في مذيبات لينحصر دورها في تأمين وسط معتدل تستطيع جزيئات المتفاعلات التحرك بحرية فيه.

وتجري التفاعلات اللامتجانسة نموذجياً في محلول تمارس فيه المذيبات كما سنرى، تأثيرات قوية.

تشكل التفاعلات، التي رأيناها سابقاً، المشتملة بشكل رئيسي على التبادل الجذري، الممثل بهلجنة الألكانات ـ جزءاً من الكيمياء المتجانسة.

لنبدأ، الآن، دراستنا للكيمياء اللامتجانسة. فالقسم الأكبر من الكيمياء العضوية والتفاعل الذي ستبدأ به كما فعلنا في حالة الهلجنة تفاعل استبدال ولكن من نوعٍ آخر مختلف. فهو تفاعل لامتجانس، ومن نوع خاص يسمى «استبدالاً نوكليوفيلياً أليفاتياً nucleophilic aliphatic substitution».

2.5 السرع النسبية لتفاعلات متنافسة Relative rates of competing reactions

سوف نتوسع كثيراً، في دراستنا للاستبدال النوكليوفيلي، في مفهوم المبدأ الأساسي الذي تقوم عليه الكيمياء العضوية: وهو أن السلوك الكيميائي متعلق بالبنية الجزيئية. وقبل أن نمضي قدماً لنذّكر أنفسنا، بشكل عام، كيف نقترب من موضوع السلوك الكيميائي.

يوجد في وعاء التفاعل، تجمع لجزيئات؛ تتخبط وتتصادم مع بعضها بعضاً وأمامها عدد من الخيارات: أي عدد من التفاعلات التي يمكن تصور حدوثها والتفاعل الذي يحدث من بينها ـ أو على الأقل الذي يسيطر ـــ هو التفاعل الذي يجري بسرعة أكبر، وهكذا يقترب التصرف (السلوك) الكيميائي من موضوع السرع النسبية لتفاعلات متنافسة.

تحدد السرع النسبية، كما رأينا في دراسة هلجنة الألكانات، كما يلي:

(أ) ماذا يجري: تربط ذرة هالوجين، مثلاً، نفسها بهيدروجين من الميتان ثم تنتزع الهيدروجين؛ أما التفاعل البديل أي الارتباط بالكربون مع طرد ذرة هيدروجين فهو أبطأ بكثير وهو في الواقع لا يحدث (الفقرة 21.2).

(ب) أين يجري الأمر: تنتزع ذرة هالوجين هيدروجيناً من الإيتان بشكل أفضل مما هو في الميتان؛ إنها تفضل التقاط هيدروجين ثالثي على الأولي (الفقرة 23.3).

(جـ) وحتى إن حدث أي مما سبق فإن ذرة كلور تنتزع هيدروجيناً من الألكان؛ بينما لا تفعل ذرة اليود ذلك، لأنها تعود لترتبط مع ذرة يود أخرى بشكل أسرع (الفقرة 20.2).

يكون التفاعل الكيميائي، إذن، محصلة تنافس؛ إنه سباق يكسب فيه العدّاء الأسرع. كنا تعلمنا أن العامل الأكثر أهمية في تعيين سرعة التفاعل، هو طاقة التنشيط.

ماذا يحاول تجمع الجزيئات أن يفعل، وبالإجمال، ما هو الأسهل بالنسبة لها. إنها تتبع المسار الذي يتطلب الطاقة الأصغر؛ أي أنها تخضع التفاعل تبعاً لطاقة التنشيط الأصغر، (E_{act}).

وأخيراً، للمساعدة في فهم (E_{act}) - للتفسير وحتى للتكهن أحياناً - لدينا أداتنا الفكرية الأكثر أهمية من الجميع وهي الحالة الانتقالية. فالتفاعل ذو الحالة الانتقالية الأكثر استقراراً بالنسبة للمتفاعلات، أي ذو طاقة التنشيط (E_{act}) الأصغر، يكون هو التفاعل الأسرع. إن مفهوم الحالة الانتقالية هو حلقة الوصل الذهنية بين البنية الجزيئية والسلوك الكيميائي.

إن ما قلناه آنفاً قد بني على مُسَلَّمة وهي أن المنتجات التي نحصل عليها من تفاعل كيميائي، ومقاديرها النسبية، تعكس السرع النسبية التي تشكلت وفقها تلك المنتجات؛ وهذا يسمح بالقول، متى تكوَّن مركب معين، يستقر ويمكث دون تغير حتى اكتمال التفاعل.

هذه المسلمة صحيحة من أجل أغلب التفاعلات التي ندرسها؛ إذ تكون أغلب التفاعلات العضوية، تحت تأثير الشروط المطبقة، غير عكوسة، بشكل أساسي، أي أنها تفاعلات ذات اتجاه واحد.

ليس الأمر كذلك، دائماً. إذ تكون بعض التفاعلات عكوسة، ويتوطد التوازن بين مختلف المنتجات، وما نحصل عليه عندئذ لا يعكس أي منتج يتكون مبدئياً بسرعة أكبر فحسب بل يبين أي منتج يكون مفضلاً خلال التوازن وسوف نرى أمثلة على هذا النوع من السلوك.

وعليه، ليس عدم العكوسية شيئاً يمكن افتراضه من أجل تفاعل عضوي. بل يجب تأسيسها بالتجربة؛ ومتى أسست نكون محقين في تفسير مزيج المنتجات على أساس السرع النسبية.

علينا الكثير لنفعله، في دراستنا للاستبدال النوكليوفيلي، بوجود التنافس بين المسارات التفاعلية: ففي هذا الفصل يوجد تنافس بين مختلف آليات الاستبدال ذاتها أما في الفصول اللاحقة فيوجد تنافس بين الاستبدال النوكليوفيلي وتفاعلٍ من نوع مختلف تماماً، وهو تفاعل الحذف. سوف نتهم بالسرع النسبية لهذه التفاعلات المتنافسة التي تحدث، وبأنواع الحالات الانتقالية التي تمر عبرها هذه التفاعلات.

والأكثر أهمية، هو أننا سنطلع على خفايا العوامل التي تعين استقرار هذه الحالات الانتقالية، وهذه العوامل سنتعامل معها عبر ما تبقى من دراستنا في مجال الكيمياء العضوية.

3.5 البنية. الزمرة الوظيفية Structure. The functional group

سنتعرض في هذا المدخل إلى الاستبدال النوكليوفيلي، بشكل رئيسي، مع طائفة من المركبات المألوفة لنا وهي هاليدات الألكيل. لهاليدات الألكيل الصيغة العامة (RX)، حيث (R) ألكيل أو زمرة ألكيل مستبدلة.

$$R{-}X$$

هاليد ألكيل

الخاصة المميزة لهاليدات الألكيل هي وجود ذرة الهالوجين، (X–)، والتفاعلات المميزة لهاليد الألكيل هي التي تحدث على ذرة الهالوجين. تسمى الذرة أو المجموعة الذرية التي تميِّز طائفة معينة من المركبات العضوية، وتعين في الوقت نفسه صفات تلك الطائفة بالزمرة الوظيفية».

تشكل ذرة الهالوجين، في هاليدات الألكيل، الزمرة الوظيفية. وعلينا ألا ننسى، في حالة هاليدات الألكيل، وجود زمرة ألكيل مرتبطة بذرة الهالوجين؛ وفي ظل شروط محددة، تعاني زمرة الألكيل في هذه الجزيئات التفاعلات النوعية للألكانات. ومع ذلك، فإن التفاعلات المميزة لهذه الطائفة هي تلك التي تشمل ذرة الهالوجين.

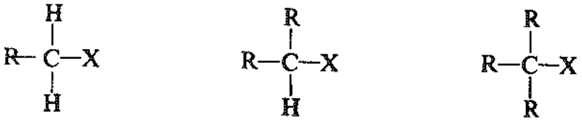
وهكذا، يكون القسم الكبير من الكيمياء العضوية هو القسم الذي يشمل كيمياء مختلف الزمر الوظيفية. سوف نتعلم كيفية ربط نوع معين من الخواص بنوعٍ معين من الزمر أينما نجدها. وعندما نصادف جزيئاً معقداً، يحوي عدداً من الزمر الوظيفية المختلفة، فعلينا توقع خواص هذا الجزيء مزيجاً تقريباً لخواص مختلف الزمر الوظيفية الموجودة في المركب. فالمركب الذي يحوي (X–) و(OH–)، مثلاً، هو هاليد ألكيل وكحول، في الوقت ذاته؛ وتبعاً لشروط التفاعل، فإنه يسلك التفاعلات المميزة لنوعي المركبات كليهما.

يمكن، بالطبع، أن تتغير خواص زمرة ما بوجود زمرة أخرى، إذن من المهم بالنسبة لنا أن نفهم هذه التغيرات؛ إلاّ أن نقطة انطلاقنا هي كيمياء زمر وظيفية منفردة.

سنعالج، في هذا الفصل، هاليدات الألكيل، بشكل منهجي. سنوضح خواصها الكيميائية، ونركز، بعد ذلك، على تفاعلاتها الأكثر أهمية وهي تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي.

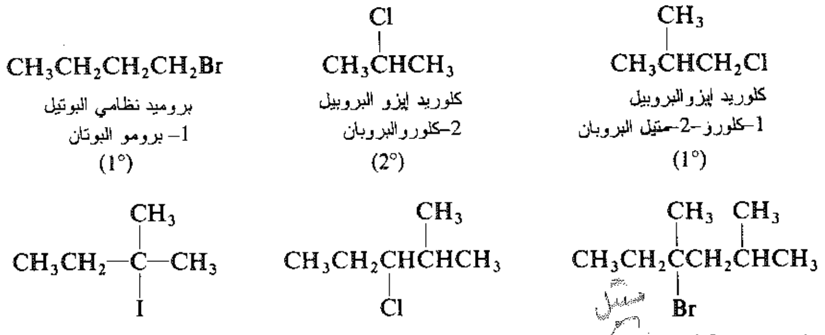
4.5 التصنيف والتسمية Classification and nomenclature

تصنف ذرات الكربون ذرات أولية وثانوية وثالثية طبقاً لعدد ذرات الكربون الأخرى المرتبطة بها (الفقرة 11.3). وتصنف هاليدات الألكيل تبعاً لذرة الكربون التي تحمل الهالوجين:



أولي (1°) — ثانوي (2°) — ثالثي (3°)

تميل هاليدات الألكيل المختلفة للدخول في ذات النوع من التفاعلات، بسبب كونها أعضاء في ذات الطائفة، وتملك ذات الزمرة الوظيفية. ومع ذلك تختلف عن بعضها بعضاً في سرع التفاعلات ويمكن أن تقود هذه الاختلافات في السرع إلى اختلافات أعمق.



$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ بروميد نظامي البوتيل، 1– برومو البوتان (1°)

$CH_3CHClCH_3$ كلوريد إيزو البروبيل، 2–كلوروالبروبان (2°)

$CH_3CH(CH_3)CH_2Cl$ كلوريد إيزوالبروبيل، 1–كلورو–2–ميثيل البروبان (1°)

$CH_3CH_2C(CH_3)(I)CH_3$ يوديد ثالثي البنتيل، 2–يودو –2– ميثيل البوتان (3°)

$CH_3CH_2CH(Cl)CH(CH_3)CH_3$ 3–كلورو –2– ميثيل البنتان (2°)

$CH_3CH_2C(CH_3)(Br)CH_2CH(CH_3)CH_3$ 4– برومو –2،4– ثنائي ميثيل الهكسان (3°)

وكما رأينا (الفقرة 8.3 و10.3) يمكن إعطاء هاليدات الألكيل نوعين من الأسماء: أسماء شائعة (للهاليدات الأبسط)؛ وأسماء حسب (IUPAC) حيث يعطى المركب اسماً مشتقاً من اسم الألكان المرافق مع الإشارة إلى الهالوجين بوصفها سلسلة جانبية، فمثلاً: علينا أن نشير إلى أن الأسماء المتشابهة لا تعني، دائماً، الصنف نفسه وعلى سبيل المثال فإن كلوريد إيزو البروبيل هو كلوريد ثانوي، بينما يكون كلوريد إيزو البوتيل كلوريد أولي.

مسألة 1.5 وصّف كلاً من مماكبات كلورو البنتان التي رسمت بنيتها في التمريـن (المسألة 5.3) بوصفه أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً.

5.5 الخواص الفيزيائية Physical properties

تملك هاليدات الألكيل، بسبب وزنها الجزيئي المرتفع، نقاط غليان عالية، بشكل محسوس (الجدول 1.5) بالنسبة للألكانات الموافقة.

الجدول 1.5 : هاليدات الألكيل

الاسم	الكلوريد		البروميد		اليوديد	
	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية عند 20°س	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية عند 20°س	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية عند 20°س
المتيل	−24		5		43	2.279
الإتيل	12.5		38	1.440	72	1.933
نظامي البروبيل	47	0.890	71	1.335	102	1.747
نظامي البوتيل	78.5	0.884	102	1.276	130	1.617
نظامي البنتيل	108	0.883	130	1.223	157	1.517
نظامي الهكسيل	134	0.882	156	1.173	180	1.441
نظامي الهبتيل	160	0.880	180		204	1.401
نظامي الأوكتيل	185	0.879	202		225.5	
إيزو البروبيل	36.5	0.859	60	1.310	89.5	1.705
إيزو البوتيل	69	0.875	91	1.261	120	1.605
ثانوي البوتيل	68	0.871	91	1.258	119	1.595
ثالثي البوتيل	51	0.840	73	1.222	100 يتفكك	
حلقي الهكسيل	142.5	1.000	165			
الفينيل (هالو الإتن)	−14		16		56	
الألليل (3–هالو البروبن)	45	0.938	71	1.398	103	
الكروتيل (1–هالو–2–البوتن)	84				132	
متيل كاربنيل الفينيل (3–هالو–1–البوتن)	64					
البروبارجيل (3–هالو البروبين)	65		90	1.520	115	
البنزيل	179	1.102	201		^{10}93	
α–فنيل الإتيل	^{15}92		^{10}85			
β–فنيل الإتيل	^{20}92		^{11}92		^{19}127	
ثنائي فنيل المتيل	^{19}173		^{20}184			
ثلاثي فنيل المتيل	310		^{15}230			
ثنائي هالو الميتان	40	1.336	99	2.490	180 يتفكك	3.325
ثلاثي هالو الميتان	61	1.489	151	2.890	يتصعد	4.008
رباعي هالو الميتان	77	1.595	189.5	3.420	يتصعد	4.320
1،1–ثنائي هالو الإيتان	57	1.174	110	2.056	179	2.840
1،2–ثنائي هالو الإيتان	84	1.257	132	2.180	يتفكك	2.130
ثلاثي هالو الإيتيلين	87		164	2.708		
رباعي هالو الإيتيلين	121				يتصعد	
هاليد البنزال	205		^{20}140			
بنزو ثلاثي الهاليد	221	1.380				

تزداد نقطة الغليان، من أجل زمرة ألكيل معينة، بازدياد الوزن الذري للهالوجين، وهكذا يكون المشتق الفلوري ذو نقطة الغليان الأخفض، والمشتق اليودي ذو نقطة الغليان الأعلى.

أما من أجل هالوجين معين، فإن نقطة الغليان تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون، كما في الألكانات، إذ تزداد نقطة الغليان 20 ـ 30 درجة لكل كربون إضافي، ما عدا ما يخص الأقران الصغيرة جداً. وكما سبق تخفض التفرعات التي تشمل إما زمراً ألكيلية أو الهالوجين ذاته نقطة الغليان.

وبالرغم من قطبيتها المتواضعة، فإن هاليدات الألكيل غير ذوابة في الماء، ربما بسبب عدم قدرتها على تكوين روابط هيدروجينية. ولكنها ذوابة في المذيبات العضوية النوعية ذات القطبية المنخفضة، مثل البنزين، الإيتر، الكلوروفورم، أو الليغروئين.

تكون المشتقات البرومية واليودية، ومتعددة الكلور، أكثر كثافة من الماء.

إذن، تملك الألكانات وهاليدات الألكيل، الخواص الفيزيائية التي يمكن أن نتوقعها لمركبات منخفضة القطبية تكون جزيئاتها مترابطة بقوى فاندرفالس أو بتجاذب ثنائي قطب ضعيف. إنها تمتلك، نسبياً، نقاط انصهار وغليان منخفضة نسبياً، وهي ذوابة في مذيبات لاقطبية، وغير ذوابة في الماء.

وهنالك نتيجة أبعد لقطبيتها المنخفضة فبينما تشكل الألكانات وهاليدات الألكيل بذاتها مذيبات جيدة لمركبات أخرى ذات قطبية منخفضة، أي أنها مثلاً مذيبات جيدة لبعضها بعضاً فإنها لا تستطيع تذويب الأيونات البسيطة، بشكل ملموس، وعليه، لا تستطيع إذابة الأملاح اللاعضوية.

6.5 التحضير Preparation

تحضر هاليدات الألكيل مخبرياً، غالباً، بالطرق المبنية فيما يلي:

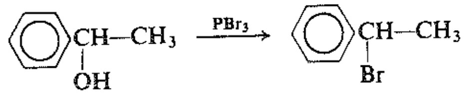
تحضير هاليدات الألكيل

1. من الكحولات. نوقشت في الفقرات (6.5 و13.6).

$$\text{R–OH} \xrightarrow{\text{HX}\ \text{أو}\ \text{PX}_3} \text{R–X}$$

أمثلة:

$$\underset{\text{كحول نظامي البروبيل}}{CH_3CH_2CH_2OH} \xrightarrow[\text{NaBr, }H_2SO_4\text{, حرارة}]{\text{HBr مركز أو}} \underset{\text{بروميد نظامي البروبيل}}{CH_3CH_2CH_2Br}$$



1– فينيل الإيثانول   1– برومو –1– فينيل الإيثان

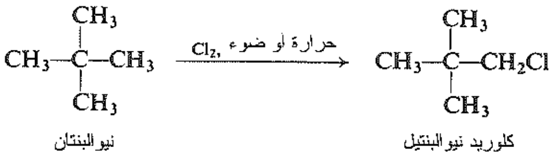
كحول α – فينيل الإتيل   بروميد α– فينيل الإتيل

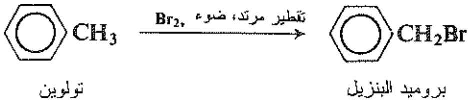
$$\underset{\text{كحول الإتيل}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{P + I_2} \underset{\text{يوديد الإتيل}}{CH_3CH_2I}$$

2. هلجنة بعض الفحوم الهيدروجينية. نوقشت في الفقرات (19.3، 3.11، 13.16 ـ 14.16).

$$\text{R–H} \xrightarrow{X_2} \text{R–X} + \text{HX}$$

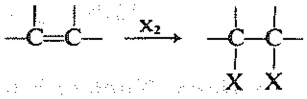
أمثلة:

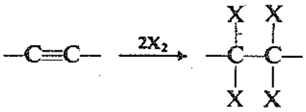




3. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكنات. نوقشت في الفقرتين 5.9 و 6.9.

4. إضافة الهالوجينات إلى الألكنات والألكينات.





5. تبديل الهالوجين. نوقشت في الفقرة 6.5 .

$$R{-}X + I^- \xrightarrow{\text{أسيتون}} R{-}I + X^-$$

■

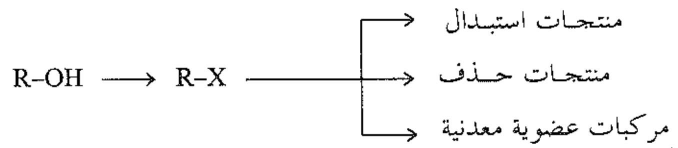
تحضر هاليدات الألكيل، دائماً، من الكحولات. وتتوافر الكحولات بدورها بأشكال ومقادير واسعة التنوع. تُنْتَج الكحولات البسيطة تجارياً (الفقرة 6.6) وتركب الكحولات الأكثر تعقيداً وفق ما ورد في (الفقرة 14.18 - 16.18).

$$\underset{\text{كحول}}{R{-}OH} \xrightarrow{PX_3 \text{ أو } HX} \underset{\text{هاليد ألكيل}}{R{-}X}$$

مع أن الكحولات تميل لإجراء إعادة ترتيب (الفقرة 13.6) أثناء إزاحة (–OH) بـ (–X)، فإنه يمكن جعل هذا الميل أصغرياً باستخدام هاليدات الفسفور.

تشكل الكحولات مواد البدء الأكثر شيوعاً، مخبرياً، لتحضير المركبات الأليفاتية، ويعد تحوُّل الكحول إلى هاليد الألكيل إحدى الخطوات الأولى، الأكثر شيوعاً لتحضير مثل هذه المركبات. ومتى حُضِّر هاليد الألكيل، فإن الاصطناع يمكن أن يجرى وفق واحد من عشرات السبل، تبعاً للتفاعل الذي يراد لهاليد الألكيل أن يسلكه ــ وكما سنرى في

الفصول التالية، فإن هنالك عشرات الاحتمالات الممكنة.



لا تحضر هاليدات الألكيل، غالباً، بالهلجنة المباشرة للألكانات.

«فالألكان ذو طريق مسدود»، من وجهة نظر التحضيرات المخبرية. إذ تؤدي الهلجنة، بشكل عام، إلى مزيج من المماكبات، وحتى وإن سيطر بالصدفة أحد المماكبات بشدة ـ كما في حالة برومة إيزو البوتان، مثلاً ـ فمن المحتمل ألا يكون هو ذلك الذي نريد. فكم هو بسيط عملياً أن نأخذ كحولاً لديه (OH–) في الوضع المناسب، ثم نبدل تلك الزمرة (OH–) بهالوجين!

يُحضر، غالباً، المشتق اليودي من المشتق البرومي أو الكلوري الموافق بمعالجة هذين الأخيرين بيوديد الصوديوم في الأسيتون؛ يترسب بروميد الصوديوم أو كلوريد الصوديوم، الأقل ذوبانية، من المحلول، فيفصل بالترشيح.

7.5 التفاعلات. الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي

Reactions. Nucleophilic aliphatic substitution

عند معالجة بروميد المتيل بهيدروكسيد الصوديوم، في مذيب يذيب المتفاعلين كليهما فإننا نحصل على الميتانول وبروميد الصوديوم. إنه تفاعل «استبدال»: حلت فيه زمرة (OH–) محل (Br–) في المركب الأصلي. فقد تحول هاليد الألكيل إلى كحول.

$$CH_3{:}Br + {:}OH^- \longrightarrow CH_3{:}OH + {:}Br^-$$

بروميد المتيل   الميتانول

من الواضح أن التفاعل غير متجانس، فقد أخذت شاردة الهالوجين الراحلة، معها الشفع الالكتروني الذي كان مشتركاً مع الكربون؛ وقد حملت شاردة الهيدروكسيد معها الشفع الالكتروني اللازم للارتباط مع الكربون. يخسر الكربون شفعاً الكترونياً ثم يكسب شفعاً آخر. إن هذا التفاعل عبارة عن مثال واحد، فقط، لصنف من التفاعلات المسماة «بتفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي».

باستخدام الصيغ التي تمثل فيها الرابطة بقطعة مستقيمة بدلاً من شفع من النقاط، يمكننا استعمال الأسهم المنحنية لإظهار حركة التقاط الالكترونات.

$$HO^- + CH_3{-}Br \longrightarrow HO{-}CH_3 + Br^-$$

يميز الاستبدال النوكليوفيلي هاليدات الألكيل. ولكي نستطيع معرفة لماذا الأمر كذلك يجب علينا الالتفات إلى الزمرة الوظيفية لهذه الطائفة أي الهالوجين.

إن أيون الهاليد، أساس ضعيف جداً. ويظهر هذا في استعداده لتحرير بروتون لإعطائه لأسس أخرى، بسبب الحموضة العالية المميزة لهاليدات الهيدروجين.

يرتبط الهالوجين في هاليدات الألكيل بذرة كربون وكما أن لدى الهالوجين استعداد لتحرير بروتون، فلديه استعداد لتحرير كربون أيضاً لأسس أخرى. تملك هذه الأسس شفعاً الكترونياً غير مشترك به لذا فهي تنشد موقعاً موجباً، نسبياً، أي أنها تنشد النوى لتشاركها شفعها الالكتروني.

تسمى الأسس أو الكواشف الغنية بالالكترونات والتي تميل إلى مهاجمة نوى الكربون «كواشف نوكليوفيلية»، (من اليونانية: شغوفة بالنوى) أو ببساطة «نوكليوفيلات». وعندما تكون نتيجة هذا الهجوم استبدالاً، يسمى التفاعل بالاستبدال النوكليوفيلي.

$$R{:}W \ + \ {:}Z \longrightarrow R{:}Z \ + \ {:}W^-$$

ركيزة نوكليوفيل زمرة مغادرة

يسمى المركب الكربوني الذي يعاني نوعاً معيناً من التفاعل ـ هنا المركب الذي يحدث عليه الاستبدال ــ الركيزة substrate. تتصف الركيزة في حالة الاستبدال النوكليوفيلي بامتلاكها زمرة مغادرة leaving group. أي الزمرة التي ستزاح من الكربون، آخذة معها شفعاً الكترونياً وترحل عن الجزيء.

يجب أن يكون مفهوماً أن النوكليوفيل Z: يمكن أن يكون مشحوناً سلباً أو أن يكون معتدلاً؛ ويكون المنتج عندئذ (R:Z) معتدلاً أو مشحوناً إيجاباً؛ وستكون الزمرة المغادرة عندئذ مشحونة سلباً أو معتدلة.

ففي المثال الذي بدأنا معه يكون بروميد المتيل هو الركيزة والبروميد هو الزمرة المغادرة، والهيدروكسيد هو النوكليوفيل.

يكون أيون الهاليد زمرة مغادرة جيدة بسبب كونها أساساً ضعيفاً، وتكون، إذن، هاليدات الألكيل ركائز جيدة للاستبدال النوكليوفيلي. فهي تتفاعل مع عدد كبير من الكواشف النوكليوفيلية، اللاعضوية والعضوية مكوِّنة منتجات هامة وشديدة التنوع. وكما سنرى، لا تشمل هذه الكواشف الأيونات السالبة مثل الهيدروكسيد والسيانيد فقط بل وكذلك، الأسس المعتدلة مثل النشادر والماء؛ حيث يشكل الشفع الالكتروني غير المشترك به خاصيتها المميزة.

يشكل الاستبدال النوكليوفيلي بوصفه أداة من أدوات الاصطناع أحد أفضل ثلاثة أو أربعة من أصناف التفاعلات العضوية المفيدة. الاستبدال النوكليوفيلي عمل شاق من أعمال الاصطناع العضوي، وهو تفاعل علينا توجيهه بمختلف أشكاله لتحقيق هدفه الأساسي في استبدال زمرة وظيفية بأخرى. يبدأ اصطناع المركبات الأليفاتية، أكثر الأحيان بالكحولات عند الزمرة (OH−)، التي سنجدها زمرة مغادرة رديئة جداً، يقوم دورها فقط على تحويل الكحولات إلى هاليدات ألكيل ـ أو مركبات أخرى بزمر مغادرة جيدة ـ وهذا يفتح الباب أمام الاستبدال النيوكليوفيلي.

رُتب ادناه عدد من تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي لإعطاء فكرة عن التحولات التي تطرأ على هاليدات الألكيل، وسيترك العديد منها للفصول الأخيرة، لمناقشة مفصلة.

1. الاستبدال النوكليوفيلي.

$R{:}X + {:}Z \longrightarrow R{:}Z + {:}X^-$		
$R{:}X + {:}OH^- \longrightarrow R{:}OH + {:}X^-$	كحول
$+ H_2O \longrightarrow R{:}OH$	كحول
$+ {:}OR'^- \longrightarrow R{:}OR'$	إيتر (اصطناع ويلليمسون فقرة 20.6)
$+ ^-{:}C{\equiv}CR' \longrightarrow R{:}C{\equiv}CR'$	ألكيل (فقرة 12.12)
$+ \overset{\delta_-}{R'}{-}\overset{\delta_+}{M} \longrightarrow R{:}R'$	ألكان (التزاوج، الفقرة 17.3)
$+ {:}I^- \longrightarrow R{:}I$	يوديد الألكيل
$+ {:}CN^- \longrightarrow R{:}CN$	نتريل (فقرة 8.19)
$R{:}X + R'COO{:}^- \longrightarrow R'COO{:}R$	إستر
$+ {:}NH_3 \longrightarrow R{:}NH_2$	أمين أولي (الفقرة 10.22)
$+ {:}NH_2R' \longrightarrow R{:}NHR'$	أمين ثانوي (الفقرة 13.22)
$+ {:}NHR'R'' \longrightarrow R{:}NR'R''$	أمين ثالثي (الفقرة 13.22)
$+ {:}P(C_6H_5)_3 \longrightarrow R{:}P(C_6H_5)_3{}^+X^-$	ملح فسفونيوم (الفقرة 10.21)
$+ {:}SH^- \longrightarrow R{:}SH$	تيول (مركابتان)
$+ {:}SR'^- \longrightarrow R{:}SR'$	تيوايتر (سولفيد)
$R{:}X + Ar{-}H + AlCl_3 \longrightarrow Ar{-}R$	ألكيل البنزين (تفاعل فريدل - كرافت الفقرة 7.16)
$+ [CH(COOC_2H_5)_2]^- \longrightarrow R{:}CH(COOC_2H_5)_2$	(اصطناع إستر المالونيك الفقرة 2.25)
$+ [CH_3COCHCOOC_2H_5]^- \longrightarrow CH_3CO\underset{R}{C}HCOOC_2H_5$	(اصطناع إستر الأسيتو أسيتيك الفقرة 3.25)

2. نزع هالوجين الهيدروجين. الحذف. نوقشت في الفقرات 13.8 و25.8

3. تحضير كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرات 16.3 و14.18

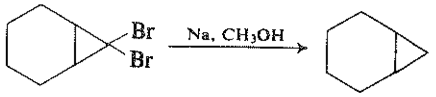
$$RX + Mg \xrightarrow{\text{إيتر جاف}} RMgX$$

4. الإرجاع. نوقشت في الفقرة (15.3).

$$RX + M + H^+ \longrightarrow RH + M^+ + X^-$$

أمثلة:

$$(CH_3)_3CCl \xrightarrow{Mg} (CH_3)_3CMgCl \xrightarrow{D_2O} (CH_3)_3CD$$



7،7– ثنائي برومو النوركاران   النوركاران

سنصادف العديد من الأشياء الجديدة بالنسبة لنا، أثناء دراستنا الاستبدال النوكليوفيلي: تفاعلاً جديداً، وبالطبع مجموعة تفاعلات جديدة، وفي الواقع نوعاً جديداً من جسيم تفاعلي، الكربوكاتيون. للكشف عما يحدث في هذه التفاعلات سوف نستخدم أداة جديدة هي الحركية، إضافة إلى أداة قديمة هي الكيمياء الفراغية، ولكن بطريق جديد. وسوف نُدخِل أيضاً عوامل جديدة تؤثر في التفاعلية ـ تشتت الشحنة وعوامل قطبية وإعاقة فراغية ـ عوامل سوف نستخدمها في معرض دراستنا. سوف نصادف في الفصل السادس (الكحولات والإيترات) التحفيز الحمضي ونكتشف الطريق الممكن الأبسط لتحويل زمرة سيئة المغادرة إلى زمرة جيدة المغادرة. أما في الفصل السابع فسوف نستمر في مناقشة الاستبدال النوكليوفيلي، وسوف نرى كيف تتأثر التفاعلية ومعها مسار التفاعل بالمذيب. ثم سنستخدم، في الفصل التاسع والعشرين الاستبدال النوكليوفيلي نقطة انطلاق لدراستنا «السيمفوريا» وهي تقريب المتفاعلات إلى بعضها في علاقة فراغية معينة. ثم نرى كيف نستطيع، وإلى مدىً لم يكن ممكناً من قبل، التحكم فيما يحدث في التفاعل العضوي من حيث السرعة والتوجيه وحتى المحصلة الكيميائية الفراغية.

لا تعاني هاليدات الألكيل الاستبدال فقط بل وكذلك «الحذف»، وهو تفاعل سنعالجه في الفصل الثامن. يحدث الاستبدال والحذف كلاهما بوساطة كواشف أساسية وعليه هنالك، دائماً، تنافس بين التفاعلين. سنهتم في معرفة كيفية تأثر هذا التنافس بعوامل مثل بنية الهاليد والكاشف النوكليوفيلي الخاص المستخدم.

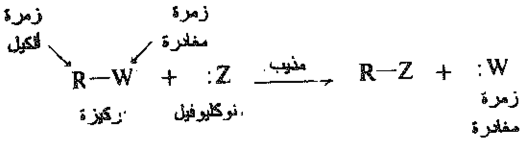
تعد هاليدات الألكيل المركبات، الأكثر شيوعاً، التي تتحول إلى مركبات عضوية معدنية: أي مركبات تحوي كربوناً يرتبط بمعدن مثل المغنيزيوم (كما في كواشف غرينيار) والليثيوم والنحاس، وعدد كبير من المعادن الأخرى.

لقد صادفنا، سابقاً، بعض هذه المركبات، وسوف نتعامل كثيراً معها لاحقاً وسوف نرى (الفقرة 13.12) أن تحول هاليدات الألكيل إلى مركبات عضوية معدنية يغير طبيعة ذرة الكربون المركزية بشكل جذري ويقدم لنا صنفاً من الكواشف وبخواص فريدة وفذة.

8.5 الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. النوكليوفيلية والزمر المغادرة

Nucleophilic aliphatic substitution. Nucleophiles and leaving groups

العناصر اللازمة للاستبدال النوكليوفيلي هـي: الركيزة والنوكليوفيـل والمذيـب. تتـألف الركـيزة مـن جزئيـن، زمـرة الألكيل والزمرة المغادرة. سنعنى بزمرة الألكيل في القسم الأكثر من هـذا الفصـل؛ وسـوف نـدرس الأدوار التـي يلعبهـا المذيب في الفصل السابع. والآن، دعونا نتفحص المكونات الأخرى فـي هـذه المنظومـة وهـي النوكليوفيـلات والزمـر المغادرة.



لقد رأينا ما يكفي لندرك أن الأساسية تلعب دوراً في دراستنا للنوكليوفيلات والزمر المغادرة. تتمـيز النوكليوفيـلات بكونها أسس، وتتميز الزمر المغادرة بكونها أسس ضعيفة. يمكن أن نجد علاقات متبادلة تقريبية بين درجـة الأساسـية، من جهة، وبين القوة النوكليوفيلية من جهة ثانية: فالأقوى بين الأساسين. يكون غالباً الأكثر قوة نوكليوفيلية، والأضعـف بين الأساسين يكون غالباً، الزمرة المغادرة الأفضل.

غير أن هذا يبقى صحيحاً فقط، فقط من أجل مجموعات متعالقة بشدة من النوكليوفيلات أو من الزمر المغادرة أي تلك التي تملك، من بين أشياء اخرى، العنصر المركزي نفسه ولنقل الأكسجين أو النتروجين.

هناك العديد من الاستثناءات تمثل هذه العلاقة المتبادلة، وتكون الأساسية بوضوح هي الوحيدة فقط من بين العوامـل المتضمنة.

يجب أن يكون جلياً في أذهاننا الفرق بين الأساسية والقوة النوكليوفيلية أو القدرة على المغادرة. فالكل يعمل مع ميل للمشـاركة بشـفع من الالكترونات بغية تكوين رابطة مشتركة. أما في حالة القدرة على المغادرة فهناك ضعف في هذا الميل إلا أن هناك اختلافين رئيسين:

(أ) الأساسية (هي) مسألة توازن، بينما القوة النوكليوفيلية والقدرة على المغادرة هي مسألة سرعة. يقال عن أساسـين أن أحدهمـا أقـوى لأنه يرتبط، في التوازن، بعدد أكبر من بروتونات الحمض. بينما يقال عن نوكليوفيلين أن أحدهما أقوى لأنه يهاجم الكربون بشـكل أسـرع؛ ويقال عن زمرتين مغادرتين أن أحداهما أكثر جودة في المغادرة لأنها تغادر الكربون بشكل أسرع.

(ب) يتضمن الأساسية (حسب مفهوم لوري ـ برونستد) تآثراً مع البروتون؛ بينما تتضمن القوة النوكليوفيلية والقدرة على الرحيل تآثرات مع الكربون. إذن، ليس مدهشاً ألا يكون هنالك توازٍ تام بين الأساسية وهاتين الخاصتين الأخريين. وربما يكون من المدهش، أن يكون هذا التوازي جيداً.

لنلق نظرةً على بعض النوكليوفيلات التي سنعمل معها. إن العديد من المنتجات المتكونة، جديد بالنسـبة لنـا، لكننـا نحتاج عند هذه النقطـة بـالذات أن نـرى فقـط كيـف تكـون بنيـة منتـج معين، نتيجـةً طبيعيـة لبنيـة نوكليوفيـل معيـن. سنستخدم، الآن، هاليدات الألكيل أمثلة على الركائز تكون بعض النوكليوفيلات أنيونات، مثل أيون الهيدروكسيد؛

$$R\text{–}X + :OH^- \longrightarrow R\text{–}OH + :X^-$$

أيون الهيدروكسيد   كحول

أو أيون السيانيد (وهو أنيون أساسي قوي لحمض ضعيف جداً، HCN).

$$R\text{–}X + :CN^- \longrightarrow R\text{–}CN + :X^-$$

أيون السيانيد — نتريل

أو حتى أيون الهاليد الآخر الذي يعد أساساً ضعيفاً مع أنه يملك الكترونات غير مشترك بها.

$$R\text{–}X + :I^- \longrightarrow R\text{–}I + :X^-$$

أيون اليوديد — يوديد الألكيل

غير أن هناك جزيئات عادية تملك، أيضاً، الكترونات غير مشترك بها يمكن أن تكون أساسية، وعليه فهي تعمل نوكليوفيلات فالماء، مثلاً، يهاجم هاليد الألكيل معطياً في النهاية، كحولاً. غير أن الأكسجين يملك هيدروجينين، وعندما يربط نفسه مع كربون فلا يتكون الكحول ذاته مبدئياً بل الحمض المرافق، أو الكحول المبرتن. وهذا يغير ذاته، بسهولة، إلى الكحول بفقدان بروتون.

$$R\text{–}X + :OH_2 \longrightarrow R\text{–}OH_2^+ + :X^-$$

كحول مبرتن

$$R\text{–}OH_2^+ \rightleftharpoons R\text{–}OH + H^+$$

كحول مبرتن — كحول

تبرز هنا نقطة هامة. وللتسهيل، سنظهر، غالباً، خسارة أو ربح أيون هيدروجين (H^+). لكن يجب أن يكون مفهوماً أننا لا نتعامل، واقعياً، مع بروتون مجرَّد، بل بالأحرى مع انتقال بروتون من أساس إلى آخر.

$$ROH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons ROH + H_3O^+$$

ROH_2^+	H_2O	ROH	H_3O^+
كحول مبرتن	ماء	كحول	أيون هيدرونيوم
(حمض)	(أساس)	(أساس)	(حمض)

ففي الوضع الحالي، مثلاً، يتحول الكحول المبرتن إلى كحول، بانتقال بروتون إلى الماء - وبقدر ما يكون الكحول أساسياً بقدر ما يكون أكثر وفرة.

مسألة 2.5 ما هو المنتج المتوقع الحصول عليه من تفاعل بروميد نظامي البروبيل مع الميثانول؟ اكتب تفاعلات جميع الخطوات المتضمنة.

لنلق نظرة سريعة على بعض الزمر المغادرة التي سنصادفها. استخدمنا، سابقاً، هاليدات ألكيل أمثلة رئيسة، وسوف نستمر في فعل هذا في الفقرات التالية. لكن يجب أن ندرك أن هذه التفاعلات تحدث بالأسلوب نفسه تماماً مع ركائز أخرى متنوعة نذكر منها مركبات تحوي زمراً مغادرة جيدة مثل هاليدات الألكيل.

من بين هذه الركائز الأخرى الإسترات الألكيلية للحموض السلفونية، ($ArSO_2OR$) التي تستخدم، بشكل شائع، بدلاً من هاليدات الألكيل.

تصنع السلفونات، مثل هاليدات الألكيل، من الكحولات كما سنرى في الفصل 6 (وكذلك سنرى في الفصل

السادس كيف تستطيع الكحولات ذاتها، بحيلة خاصة، أن تتحول آنياً إلى ركائز).

لنبدأ، الآن، دراستنا لآلية الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. فَتَنَ هذا التفاعل الكيميائيين لأجيال، بما فيهم العديد من المشاهير الذين غدت أسماؤهم ـ أو ستغدو ـ مألوفة بالنسبة لنا: «لوبل، لويس، لوري وذلك العبقري في الكيمياء العضوية إميل فيشر» الذي فتح كما سنرى آفاق حقلين واسعين، الكربوهيدرات والبروتينات.

يتمتع الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي بمختلف أشكاله، بأكثر الدراسات اتساعاً وأكثر التنافسات شدة ـ في مجال الكيمياء العضوية. يرتكز الافتتان ـ والمناقشة ـ على سؤالين اثنين يتعلق أحدهما بالآخر، وهو أن الرابطة مع الزمرة المغادرة تتحطم بينما تتشكل الرابطة مع النوكليوفيل.

(أ) ما هو توقيت هاتين العمليتين؟

(ب) من أين تأتي الطاقة اللازمة لتحطيم الرابطة مع الزمرة المغادرة؟

سوف نبدأ دراستنا للآلية من حيث يبدأ التاريخ الحديث للتفاعل، فهو بحركية الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. ولكن، قبل كل شيء، ما هي الحركية؟

9.5 سرعة التفاعل: تأثير التركيز. الحركية

Rate of reaction: effect of concentration. Kinetics

رأينا سابقاً (الفقرة 18.2) أن سرعة تفاعل كيميائي يمكن أن يعبر عنها كحاصل ضرب لثلاثة عوامل:

السرعة = تواتر التصادم × عامل الطاقة × عامل الاحتمالية

وقد استخدمنا حتى الآن هذه العلاقة لمقارنة سرع تفاعلات مختلفة لمساعدتنا في فهم التوجيه والتفاعلية النسبية، ولتعليل لماذا لا يحدث تفاعل معين البتة. وهكذا فإن مقارنة من هذا النوع يمكن أن تكون صادقة قدر المستطاع، حيث تحتفظ بالشروط التي نستطيع التحكم بها مثل درجة الحرارة والتركيز كما هي إذا تحقق هذا، فإن التفاعلات ذات العلاقة القريبة، تحدث بسرع مختلفة لأنها تمتلك بشكل رئيس عوامل طاقة مختلفة، أي قيم مختلفة لطاقة التنشيط (E_{act})؛ ولكي نعلل قيم (E_{act}) المختلفة، يجب علينا تقدير الاستقرارات النسبية للحالات الانتقالية.

ومن المفيد، هكذا، أن ندرس تفاعلاً مفرداً لنرى كيف تتأثر سرعته بالتغيرات المعتمدة في الشروط التجريبية. نستطيع تعيين (E_{act})، مثلاً، إذا قسنا السرعة في درجات حرارة مختلفة (الفقرة 18.2). غير أنه من المحتمل أن تكون المعلومات الأكثر قيمة حول تفاعل ما هي تلك التي نحصل عليها بدراسة تأثير التغيرات في التركيز على سرعته.

كيف يمكن أن يؤثر تغير تركيز المتفاعلات على سرعة تفاعل ما في درجة حرارة ثابتة؟ لا تستطيع زيادة في التركيز تغيير جزء من التصادمات ذات الطاقة الكافية، أو جزء التصادمات التي لديها الوجهة المناسبة؛ ولكن يمكنها أن تقدم فقط زيادة في عدد التصادمات. إذا ازدحمت جزيئات أكثر في الفراغ ذاته، فإنها ستتصادم غالباً أكثر وسيكون التفاعل أسرع. يتعلق تواتر التصادم وبالتالي السرعة، بشكل كامل، بالتركيز.

يسمى فرع الكيمياء الذي يتعامل مع سرع التفاعلات، وبشكل خاص مع علاقة السرع بالتركيز، «الحركية». لنرَ ما يمكن أن تقدمه لنا الحركية حول الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي.

10.5 حركية التبادل النوكليوفيلي الأليفاتي.

تفاعلات من المرتبة الثانية وتفاعلات من المرتبة الأولى

Kinetics of nucleophilic aliphatic substitution. Second-order and first-order reactions

لنأخذ مثالاً نوعياً، وليكن تفاعل بروميد المتيل مع هيدروكسيد الصوديوم الذي يعطي الميتانول:

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

يمكن أن يجرى التفاعل في محلول مائي للإيتانول، حيث تذوب فيه المتفاعلات.

إذا حدث التفاعل نتيجة تصادم بين شاردة الهيدروكسيد وجزيء بروميد المتيل، فعلينا أن نتوقع تعلق سرعته بتركيز كلا المتفاعلين. إذا ضوعف تركيز (OH^-) والمعبر عنها [OH^-] أو (CH_3Br) والمعبر عنه [CH_3Br] فإن تواتر التصادم يجب أن يتضاعف وبالتالي تتضاعف سرعة التفاعل. إذا خفض تركيز أي من المتفاعلين إلى النصف فيجب على تواتر التصادم، وبالنتيجة السرعة، أن ينخفض إلى النصف.

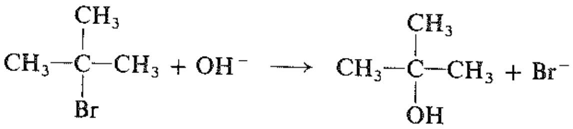
ولقد وجد أن الأمر كذلك. ونقول أن سرعة تفاعل تتعلق بتركيزي [OH^-] و[CH_3Br]، ويعبر عن هذا بالعلاقة الآتية:

$$\text{السرعة} = k[CH_3Br][OH^-]$$

إذا عبر عن التراكيز بالمول في الليتر، عندئذ تكون (k) العدد الذي إذا ضرب بهذه التراكيز فإنه يعطينا عدد مولات الميتانول المتكونة في ليتر كل ثانية. فمن أجل درجة حرارة محددة وفي محل معين تبقى قيمة (k) دون تغير وهي تميز هذا التفاعل دون سواه، ويسمى (k) «ثابت السرعة».

فمثلاً، من أجل التفاعل بين بروميد المتيل وأيون الهيدروكسيد في مزيج من 80% إيتانول و 20% ماء وفي الدرجة 55°س، تكون قيمة (k): (0.0214 ليتر/مول/ثانية).

ليس ما رأيناه الآن مدهشاً بالطبع فنحن جميعاً نعلم أن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة في السرعة. ولكن دعونا الآن نلتفت إلى التفاعل بين بروميد ثالثي البوتيل وأيون الهيدروكسيد:



وكما سبق، إذا ضاعفنا [RBr] تتضاعف السرعة، وإذا خفضنا [RBr] إلى النصف، تنخفض قيمة السرعة إلى النصف أيضاً. ولكن إذا ضاعفنا [OH^-] أو خفضنا [OH^-] إلى النصف، فإن السرعة لا تتغير. أي أن سرعة التفاعل مستقلة عن [OH^-].

تتعلق سرعة التفاعل، فقط، بتركيز بروميد ثالثي البوتيل. ويعبر عن هذا بالعلاقة:

$$\text{السرعة} = k[RBr]$$

فمن أجل تفاعل بروميد ثالثي البوتيل في مزيج من 80% كحول و 20% ماء وفي الدرجة 55°س تكون قيمة ثابت السرعة (0.01/ثانية). ويعني هذا أنه يتفاعل (0.010) من المول، من أجل كل مول من بروميد ثالثي بوتيل موجود في كل ثانية مهما يكون [OH^-].

يقال أن تفاعل بروميد المتيل يتبع «حركية من المرتبة الثانية» لأن سرعته تتعلق بتركيزي المتفاعلين. ويقال أن تفاعل بروميد ثالثي البوتيل يتبع «حركية من المرتبة الأولى» لأن سرعته تتعلق بتركيز أحد المتفاعلين، فقط.

11.5 التعادل النوكليوفيلي الأليفاتي: إزدواجية الآلية

Nucleophilic aliphatic substitution: duality of mechanism

أجريت دراسات حركية للاستبدال النوكليوفيلي، في الثلاثينات من هذا القرن باستعمال ركائز متنوعة،وقد وجدت ما يلي. تتفاعل الركائز الأولية، مثل المتيل، وفق حركية من المرتبة الثانية. وتتفاعل ركائز ثالثية، مثل ثالثي البوتيل، وفق حركية من المرتبة الأولى. وتبدي الركائز الثانوية سلوكاً وسطياً فيكون التفاعل أحياناً من المرتبة الثانية، وأحياناً من المرتبة الأولى؛ وغالباً، مزيجاً من المرتبتين.

وقد أجريت دراسات للسرع، إلى جانب الحركية، أظهرت شيئاً آخر حول الاستبدال وهي التفاعليات النسبية لمختلف الركائز. وقد وجد أن التفاعلية لها الترتيب التالي، من أجل تركيز معين للنوكليوفيل مثل (OH^-).

$$CH_3X > °1 > °2 < °3$$

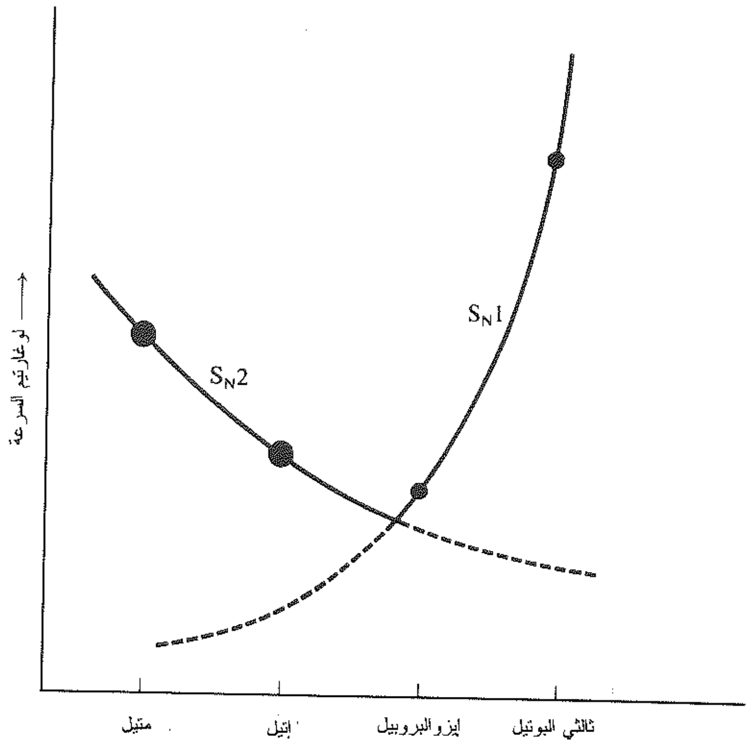
وهذا يعني، أن التفاعلية تتناقص على طول السلسلة بدءاً من (CH_3) °1، °2، °3 مروراً بنهاية صغرى (عادة عند °2) ثم تزداد في النهاية (الشكل 1.5) وبشكل مميز، تحدث النهاية الصغرى، تماماً في النقطة التي تتغير فيها الحركية من المرتبة الثانية إلى المرتبة الأولى.

أخذ، في عام 1935، هيوغ وإنغولد Huges, Ingold (الكلية الجامعية، لندن) هذين النوعين من الوقائع ـ مرتبة الحركية والتفاعلية النسبية ـ وبنوا عليها نظرية واسعة للاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي. وقد كان مفتاح نظريتهم هذه هو أن الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي يمكن أن يحدث وفق آليتين مختلفتين. سميت هاتان الآليتان، لأسباب ستوضح فيما بعد، S_N2، S_N1.

تتفاعل ركائز مختلفة وفق مرتبة حركية مختلفة لأنها تتفاعل وفق آليات مختلفة: البعض يتفاعل مثل المتيل وفق S_N2، والبعض الآخر، مثل ثالثي البوتيل، وفق S_N1.

حيث تمر التفاعلية بنهاية صغرى في حالة الركائز الثانوية، لأن الآلية تتغير، هنا، من S_N1 إلى S_N2.

إن بلوغ نهاية صغرى أو عظمى لخاصة ما مثل التفاعلية والحموضة والنشاط المضاد للبكتريا يسير على طول سلاسل منطقية، مقترحاً العمل بعوامل معاكسة. افترض هيوغ وإنغولد أن العوامل هي ترتيب التفاعلية المتعاكس للآليتين المختلفتين.



عن البنية والآلية في الكيمياء العضوية لإنغولد، الطبعة الثانية، 1953، نسخة (c) 1969 من قبل جامعة «كورنل». استخدمت بموافقة الناشر «جامعة كورنل».

الشكل 1.5 : استبدال نوكليوفيلي أليفاتي: التأثير النموذجي للتغيير البنيوي لركائز مثل RX على السرعة، تمثل السرعة الصغرى تقاطع المنحنيين المتعاكسين والموافقة لتغير الآلية من: S_N2 إلى S_N1.

S_N2
مقابل
S_N1

$$RX = \overset{\xleftarrow{\text{تزايد } S_N2}}{\underset{\xrightarrow[\text{تزايد } S_N1]{}}{CH_3X \quad 1° \quad 2° \quad 3°}}$$

فكلما تقدمنا على طول السلاسل، تتناقص التفاعلية وفق S_N2 بدءاً من CH_3 إلى 1°، وفي حالة 2° تكـون منخفضـة جداً حيث يبدأ التفاعل S_N1 بالبروز بشكل مميز؛ والآن تزداد التفاعلية وفق S_N1 بشكل حاد إلى 3° (الشكل 1.5).

سنرى في الفقرات التالية ما تكون عليه هاتان الآليتان والحقائق التي بنيتا عليها، وكيف يمكن تعليل هـذه الحقـائق. سوف نرى، على سبيل المثال، كيف يمكنهما تعليل الفرق في مرتبة الحركية وبخاصة الحقيقة الأحجية وهي أن سرعة تفاعل بروميد ثالثي البوتيل مستقلة عن $[OH^-]$. وسوف نرى ما هي العوامل التي يعتقد أن تكون مسـؤولة عـن تعـاكس ترتيب التفاعلية بالنسبة للآليتين.

وسنرى، أخيراً، كيف أن هذا النموذج الآلي الذي وضعـت خطوطـه الأولـى عـام 1935 قـد أصبـح عرضـة للتجربـة وهدفاً للدراسة.

12.5 التفاعل S_N2: الآلية والحركية The S_N2 reaction: mechanism and kinetics

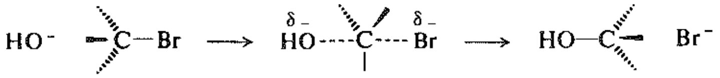
يتبع التفاعل بين بروميد المتيل وأيون الهيدروكسيد والذي يعطي الميتانول الحركية من المرتبة الثانية؛ أي أن السرعة تتعلق بتركيز المتفاعلين كليهما:

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

السرعة = $k[CH_3Br][OH^-]$

إن أبسط سبيل لتعليل الحركية هو أن نقدر أن التفاعل يتطلب تصادماً بين أيون الهيدروكسيد وجزيء بروميد المتيل. واستناداً إلى الوقائع التي سنناقشها باختصار فإنه من المعلوم أن أيون الهيدروكسيد يبقى أثناء هجومه أبعد ما يمكن عن البروم؛ أي أنه يهاجم الجزيء من الجهة الخلفية.

ويعتقد أن التفاعل يجري كما هو مبين في الشكل 2.5 عندما يصدم أيون الهيدروكسيد جزيء بروميد المتيل من الوجه البعيد عن البروم، وعندما يملك مثل هذا التصادم كمية كافية من الطاقة، تتكون الرابطة (C–OH) وتنكسر الرابطة (C–Br) ويتحرر أيون البروميد.



الشكل 2.5 : تفاعل S_N2: انقلاب تام للتهايؤ. الكاشف النوكليوفيلي يهاجم من الجهة الخلفية.

يمكن أن ترسم الحالة الانتقالية على هيئة بنية يكون فيها الكربون مرتبطاً جزئياً إلى (–OH) وإلى (–Br)؛ أي لم تتشكل الرابطة (C–OH) بشكل كامل، ولم تنكسر الرابطة (C–Br) تماماً. ويملك الهيدروكسيد شحنة سالبة متناقصة، في حين بدأ يشارك الكربون، بالشفع الالكتروني الذي يملكه. أما البروم فإنه يطور شحنة سالبة جزئية، لأنه يزيح جزئياً شفع الكترونات من الكربون.

ويكون (–OH) و (–Br) متوضعاً أبعد ما يمكن عن بعضهما بعضاً، وتكون الهيدروجينات الثلاثة متوضعة مع الكربون في مستوى واحد، وتكون جميع الزوايا الرابطة مساوية 120°. وتترتب الروابط (C–H)، على هيئة قضبان العجلة، مع توضع (C–OH) و (C–Br) على امتداد محور العجلة.

يمكننا رؤية كيفية تكوّن هندسة هذه الحالة الانتقالية. يربط الكربون ذرات الهيدروجين الثلاثة بتراكب ثلاثة مدارات sp^2، إنه مثلثي ولذلك فهو مستوي وتكون الزوايا بين المدارات 120°. وتتكون الرابطتان الجزئيتان مع الزمرة المغادرة والنوكليوفيل عن تراكب المدار p المتبقي وتكون الزاوية بينهما 180°، وتكون الرابطتان متعامدتان مع مستوى المدارات sp^2.

هذه هي الآلية المسماة، S_N2 أي الاستبدال النوكليوفيلي ثنائي الجزيء.

استخدم التعبير «ثنائي الجزيء»، هنا، لأن الخطوة المحددة للسرعة تتضمن تصادم جسيمين اثنين.

ما هو الدليل على أن هاليدات ألكيل تتفاعل بهذا الشكل؟ قبل كل شيء وكما رأينا للتو فإن الآلية تتوافق مع حركية تفاعل مثل التفاعل بين بروميد المتيل وأيون الهيدروكسيد. عموماً، يتّبع تفاعل S_N2 حركية المرتبة الثانية. دعنا نرى بعض الشواهد الأخرى.

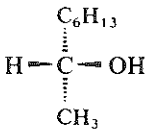
13.5 التفاعل S_N2: الكيمياء الفراغية. انقلاب التشكيل.

The S_N2 reaction: stereochemistry. Inversion of configuration

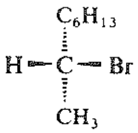
إن كلا المركبين، 2-برومو الأوكتان و 2-الأوكتانول، كيراليان، أي أن كلاً منهما لديه جزيء لا ينطبق على خياله في المرآة. وبالمحصلة، يمكن أن يوجد هذان المركبان على شكل متخايلات ضوئية، وبالتالي يمكنهما إبداء فعالية ضوئية.

نحصل على 2-الأوكتانول الفعال ضوئياً، من تحليل المزيج الراسيمي (الفقرة 27.4)، ويحضر منه 2- برومو الأوكتان الفعال ضوئياً.

وقد نُسِب إليهما التشكيلان التاليان (الفقرة 24.4):



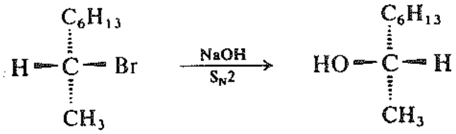
(-)-2-الأوكتانول
$[\alpha] = -10.3°$



(-)-2- برومو الأوكتان
$[\alpha] = -39.6°$

نلاحظ أن (-)-البروميد و (-)-الكحول يملكان تشكيلين متشابهين، أي أن (OH-) تشغل في الكحولات الموقع النسبي نفسه الذي يشغله البروم (Br-) في البروميد. وكما تعلم، لا تدير، بالضرورة، مركبات لها تشاكيل متشابهة، الضوء في الاتجاه ذاته، لقد فعلا هذا، فقط، في الحالة الراهنة. (وكما تعلم أيضاً، لا تُعطى مركبات ذات تشاكيل متشابهة، الرمز (R) أو (S) نفسه (انظر الفقرة 24.4)، فقد تصادف، في الحالة الراهنة، أن كليهما R).

والآن، عندما يترك (-)-2-برومو الأوكتان، ليتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم في ظل شروط الحركية من المرتبة الثانية، فإننا نحصل على (+)-2-الأوكتانول.



(-)-2- برومو الأوكتان
$[\alpha] = 39.6°$
نقاوة ضوئية 100%

(+)-2- الأوكتانول
$[\alpha] = +10.3°$
نقاوة ضوئية 100%

نرى أن زمرة (OH-) لم تتوضع في المكان الذي كان يشغله (Br-)؛ ويكون تشكيل الكحول الناتج عكس تشكيل البروميد: «ويقال عندما يؤدي تفاعل إلى منتج ذي تشسكيل معاكس لتشكيل المتفاعل، أنه يحدث مع **انقلاب في التشكيل**».

(في هذه الحالة الخاصة، تصادف أن ترافق حدوث الانقلاب في التشكيل مع تغير بالتوصيف من R إلى S، إلا أن هذا ليس دائماً حقيقياً. ولا نستطيع القول متى يحدث تفاعل ما، مع انقلاب أو انحفاظ في التشكيل بمجرد النظر إلى الأحرف التي توصّف المتفاعل والمنتج؛ بل علينا العمل على مقارنة التشاكيل المطلقة المشار إليها بهذه الأحرف).

ويبرز سؤال الآن: هل يحدث تفاعل كهذا مع انقلاب تام؟ أي هل ينقلب تشكيل كل جزيء؟ والجواب، نعم.

«يحدث تفاعل S_N2 مع انقلاب تام للتشكيل الكيميائي الفراغي».

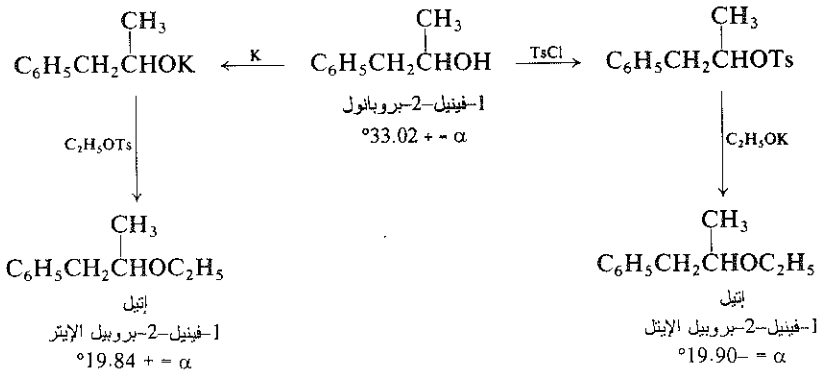
علينا، للإجابة على هذا السؤال، معرفة النقاوة الضوئية لكلا المتفاعل الذي نبدأ به والمنتج الذي نحصل عليه وهي في هذه الحال، لكل من 2-برومو الأوكتان و2-الأوكتانول. ولمعرفة هذا يجب علينا معرفة التدوير الأعظمي للبروميد وللكحول، أي يجب أن نعرف التدوير الضوئي لعينة نقية ضوئياً مأخوذة من كل منهما.

ولنفرض أننا نعلم، مثلاً تدوير 2-برومو الأوكتان النقي ضوئياً وليكن (39.6°) وتدوير 2-الأوكتانول النقي ضوئياً وليكن (10.3°). عندئذٍ، إذا وجد أن عينة نقية ضوئياً من البروميد تعطي كحولاً نقياً ضوئياً، يمكننا معرفة أن التفاعل يحدث مع انقلاب تام. أما إذا أعطت عينة من الهاليد، ذات التدوير -32.9° (نقاوة ضوئية 80%) كحولاً ذا تدوير +8.55° (نقاوة ضوئية 83%) فإنه يمكننا استقراء النتيجة السابقة ذاتها، وهذه هي الحالة الشائعة عملياً.

قام (هيوغ وأنغولد) بغية تطوير هذه الفكرة في تفاعلات S_N1 و S_N2، بدراسة تفاعل 2-برومو الأوكتان الفعال ضوئياً، فحصلا على نتائج سمحت لهما بالقول أن التفاعل S_N2 يحدث، مع الأخذ في الحسبان الأخطاء التجريبية، مع انقلاب تام للتشكيل.

وقد نوقشت القيمة المعينة التي استخدمها (هيوغ وأنغولد)، إلا أن الفكرة الأساسية حول الانقلاب التام في تفاعل S_N2 قد بنيت على دراسات استخدمت فيها منظومات أخرى غير هاليدات الألكيل وعلى عمل متقن (أنيق) يشتمل على فعالية إشعاعية وفعالية ضوئية (المسألة 4.5 أدناه).

مسألة 3.5 أجرى فيليبس، (من معهد باترسيا العالي في لندن) التجارب التالية:



(أ) علل لماذا الإيترات الناتجة وفق المسارين تملك تدويراً متساوياً ومتعاكساً. (راجع الفقرة 24.4).

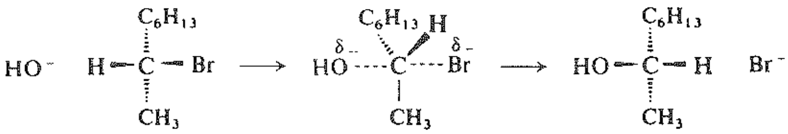
(ب) هل هناك تأثير للنقاوة الضوئية للكحول وهو مادة البدء؟

(جـ) ما هي الدلالة الأساسية لهذه النتيجة؟

مسألة 4.5 عندما ترك 2-يودو الأوكتان الفعال ضوئياً يتفاعل في محلول من الأسيتون الحاوي على $Na^{131}I$ (يود مشع)، وجد أن هاليد الألكيل قد فقد فعاليته الضوئية وأبدل يوده العادي باليود المشع. تتعلق سرعة كل من هذين التفاعلين بتركيز [RI] وتركيز $[I^-]$، إلا أن سرعة فقدان الفعالية الضوئية كانت ضعف سرعة اكتساب الفعالية الإشعاعية.

قام هيوغ عام 1935 بهذه التجربة آخذاً في حسبانه دراسة الحركية والكيمياء الفراغية في آن واحد وقدم تقريره (الفقرة 11.5) الذي أسس بناء عليه كل هذه الدراسة (دراسة الكيمياء الفراغية للتفاعل S_N2)، وخلص إلى أن كل جزيء يخضع للاستبدال يعاني انقلاباً في تشكيله. بيّن، تماماً، كيف تبرر هذه النتيجة (خذ جزيء هاليد ألكيل على حدة ولاحظ ما يحدث عندما يدخل في تفاعل استبدال).

اقتُرح الهجوم من الجهة الخلفية أول مرة من أجل تعليل انقلاب التشكيل في حالة الاستبدال من النوع S_N2. فبمجرد ارتباط OH^- بالكربون تُرغم ثلاث روابط على التباعد لتأخذ الترتيب المستوي للحالة الانتقالية (قضبان العجلة)، وحالما يُطرد البروم فإن الروابط تتحرك لتأخذ الترتيب الرباعي الوجوه المعاكس للترتيب الأصلي تشبه هذه العملية، غالباً، بانقلاب مظلة في عاصفة.



S_N2: انقلاب تام

توضح الكيمياء الفراغية لتفاعل 2- برومو الأوكتان الهجوم الخلفي المتوافق مع الآلية S_N2، وتظهر دراسات المركبات الأخرى الفعالة ضوئياً، في شروط حيث تسلك التفاعلات فيها الحركية من المرتبة الثانية نتائج مشابهة.

من الممكن دراسة الكيمياء الفراغية لأغلب الهاليدات، طالما أنها غير فعالة ضوئياً؛ ومع ذلك، لا يبدو أن هناك سبب للشك في أنها تعاني هجوماً خلفياً، أيضاً.

يشكل الانقلاب في التشكيل قاعدة عامة للتفاعلات التي تحدث على المراكز الكيرالية، وهو أكثر شيوعاً من الاحتفاظ بالتشكيل. ومن الغرابة بمكان أن يكون الانتشار الواسع للانقلاب، هو الذي يجعل تمييزه صعباً.

اكتشف بول فالدن Paul Walden (المعهد العالي التقني في ريغا، لاتفيا) حادثة الانقلاب عام 1896 عندما صادف تفاعلات استثنائية لم يواكبها الانقلاب.

مسألة 5.5 بيّن التشكيل المطلق وأعط التوصيف R/S والتدوير النوعي، المتوقع، لـ 2-الأوكتانول الناتج من تفاعل S_N2 مركب 2-برومو الأوكتان الذي يملك تدويراً نوعياً قيمته $[\alpha]$ + 24.9°.

إلا أن هنالك سمة أخرى للتفاعل S_N2، إلى جانب التوجيه الفراغي للهجوم وهي سمة أساسية، حيث أنها تعين الآلية: يحدث تفاعل في خطوة واحدة، وعليه تتكون رابطة وتنكسر رابطة في وقت واحد بشكل متناغم.

دُعمت هذه السمة أيضاً بالكيمياء الفراغية ليس بحقيقة وجود انقلاب فحسب بل بكون هذا الانقلاب تام. كل جزيء من الركيزة يعاني الكيمياء الفراغية نفسها، يخضع للانقلاب كما هو حادث. تتفق هذه الخصوصية، تماماً، مع الآلية: عندما يبدأ الهجوم النوكليوفيلي، تكون الزمرة المغادرة ما زالت مرتبطة إلى الكربون، وتتحكم بالجهة التي يحدث عندها الهجوم. (سوف نتلمس خصوصية هذه النقطة بشكل أفضل، عندما نرى التباين المقدم من التفاعل S_N1).

في الواقع صادفنا حالة متباينة وهي الكلورة الجذرية لمركب 1-كلورو-2-متيل البوتان الفعال ضوئياً (الفقرة 28.4). أولاً، انتزع

الهيدروجين من مركز كيرالي بعدئذٍ، يرتبط الكلور، في خطوة لاحقة، مع ذلك الكربون. وبرحيل الهيدروجين لم يبق شيء ليوجه الكلور إلى أحد وجهي الكربون، والهجوم يحدث عشوائياً، إلى الوجهين كليهما ونحصل على المزيج الراسيمي.

إذن، دُعمت الآلية S_N2 ببرهان كيميائي فراغي حقاً لقد شُيدت العلاقة جيداً بين الآلية والكيمياء الفراغية بحيث أنه في غياب شواهد أخرى فإن الانقلاب التام يعتمد على ما يشير إليه تفاعل S_N2.

ونرى، مرة أخرى كيف تستطيع الكيمياء الفراغية أن تقدم نوعاً من المعلومات حول تفاعل ما لا نستطيع الحصول عليها بأي أساليب أخرى.

14.5 التفاعل S_N2: التفاعلية. الإعاقة الفراغية

The S_N2 reaction: reactivity. Steric hindrance

لنعود الآن إلى موضوع التفاعلية في الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي، ثم لنر كيف يمكن أن تتأثر ببنية زمرة الألكيل.

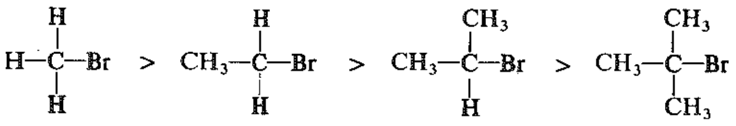
وطبقاً لازدواجية نظرية الآلية (الفقرة 11.5) فإن ترتيب التفاعلية الملاحظة عموماً، بنهاية صغرى من أجل °2 هي ببساطة محصلة ترتيبين للتفاعلية واحد من أجل S_N2 والآخر من أجل S_N1.

من الواضح أنه لاختبار هذه الفرضية يجب إجراء استبدال تحت شروط تتفاعل فيها جميع أفراد السلسلة - من المتيل حتى °3 - إلى مدى محسوس وليكن وفق حركية ثنائية المرتبة، ثم تقاس ثوابت السرعة من المرتبة الثانية، وبعدئذٍ، يعاد الأمر بانتقاء شروط تشجع تفاعل المرتبة الأولى، ثم تقاس ثوابت سرعة المرتبة الأولى.

لنلق نظرة إلى النتائج الحاصلة بهذا الأسلوب، أولاً من أجل سلسلة من الركائز، ما يلي: (DMF هوثنائي متيل الفورم أميد، مذيب، سنجد في الفقرة 6.7 أنه يجعل التفاعل S_N2 مفضلاً).

الاستبدال S_N2: التفاعلية النسبية

$$R{-}Br + Cl^- \xrightarrow{DMF} R{-}Cl + Br^-$$



	متيل	إتيل	إيزو البروبيل	ثالثي البوتيل
السرعة النسبية (S_N2)	37	1.0	0.02	0.0008

وكما افترض عندئذ تكون تفاعلية الركائز في تفاعل S_N2 هي:

التفاعلية في تفاعل S_N2: $CH_3W > °1 > °2 > °3$

كيف نعلل ترتيب التفاعلية هذا؟ للإجابة على سؤال كهذا كما هو دائماً علينا أن نأخذ تفاعلاًنوعياً وهوهنا التفاعل S_N2 ونقارن بنية المتفاعلات مع بنية الحالة الانتقالية. وعلى العكس من الاستبدال الجذري، ليست بنية الحالة الانتقالية، هذه المرة، متوسطة بين بنية المتفاعلات وبنية المنتجات؛ وهذه المرة، لا يمكننا توقع أن تكون العوامل

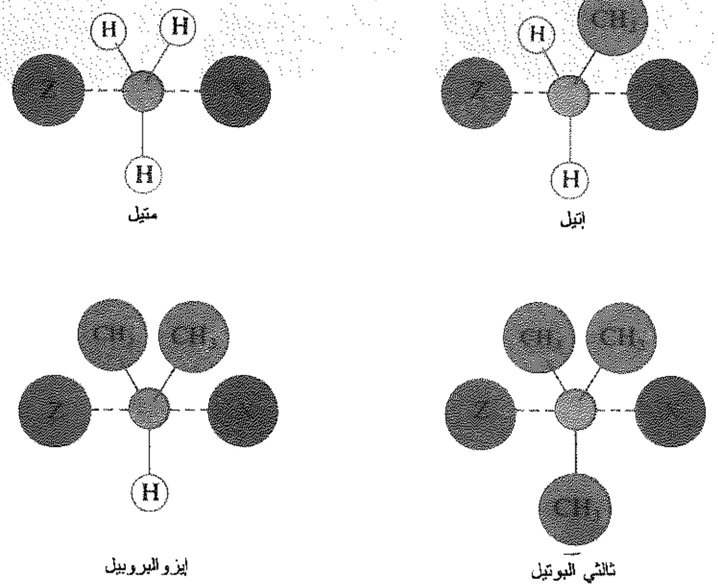
المثبتة للمنتجات مثبتة كذلك للحالة الانتقالية.

وكما سنرى، عبر تفاعلات عديدة، هنالك تغير في التوزع الالكتروني بحيث تتطور شحنات سالبة أو موجبة في الجزيء المتفاعل؛ وتتعلق التفاعلية، أكثر الأحيان، بمقدار احتضان الجزيء بسهولة لتلك الشحنة. ويتعلق احتضان الشحنة، بدوره، بالتأثيرات القطبية للمبادلات، أي يتعلق بميل المتبادلات لسحب الالكترونات أو منحها. دعونا قبل كل شيء، نتفحص تفاعل S_N2 مع ملاحظة تغيرات التوزع الالكتروني، ولنستخدم ثانية تفاعل هاليد ألكيل مع أيون الهيدروكسيد مثالاً على ذلك. يوجد في الحالة الانتقالية، كما وصفنا ذلك (الفقرة 12.5) رابطة متشكلة جزئياً بين الكربون وأيون الهيدروكسيد، ورابطة منفصمة جزئياً بين الكربون والهالوجين، لقد أعطى أيون الهيدروكسيد الكترونات للكربون وقد أخذ أيون الهاليد الكترونات بعيداً عنه. ما لم تكن إحدى العمليتين ــ أي تشكل الرابطة أو كسر الرابطة ـ أسبق من الأخرى فإن الكربون لن يكون أكثر سلبية أو إيجابية، عما كان عليه في بدء التفاعل. إذا كان الأمر كذلك، فإن ترتيب التفاعلية للتفاعل S_N2 يجب أن لا يكون نتيجة التأثيرات القطبية للمبادلات.

$$HO^- + R{-}X \longrightarrow \left[\begin{matrix}\delta_- & & \delta_-\\ HO{-}{-}{-}R{-}{-}{-}X\end{matrix}\right] \longrightarrow HO{-}R + X^-$$

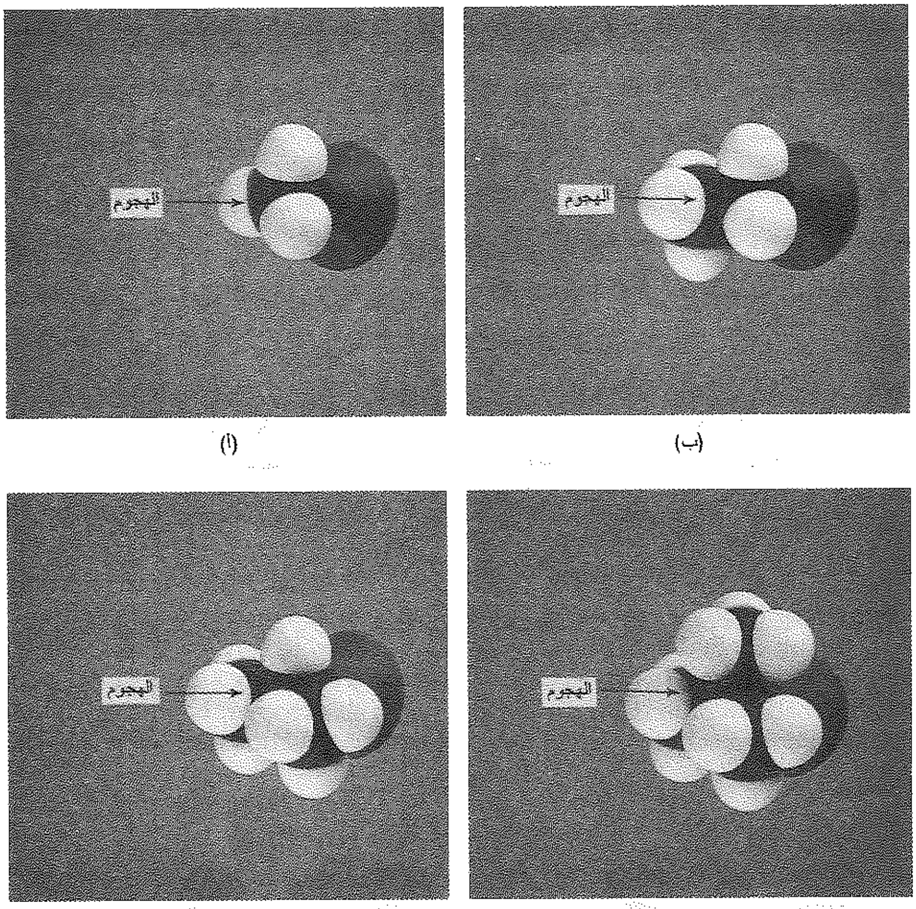
المتفاعلات   الحالة الإنتقالية   المنتجات،

ولفهم كيف يجب أن تؤثر البنية في السرعة، نقارن الحالة الانتقالية والمتفاعلات مع الأخذ في الحسبان الشكل، ولنبدأ بتفاعل بروميد المتيل. يكون الكربون في المتفاعلات والمنتجات رباعي وجوه، بينما يرتبط الكربون في الحالة الانتقالية بخمس ذرات. تترتب الروابط C–H وكما أشير آنفاً بصورة مشابهة لقضبان العجلة، مع الرابطتين C–OH و C–Br تكونان متوضعتين على استقامة محور العجلة (الشكل 3.5).



الشكل 3.5 : البنية الجزيئية والتفاعلية: عامل المنع الفراغي في تفاعل S_N2. يرفع التزاحم طاقة الحالة الانتقالية، فيبطئ التفاعل.

ما هو التأثير الذي يجب أن يكون عند إزاحة الهيدروجينات تدريجياً بزمر ميتل؟ أي كيف يجب أن تختلف الحالة الانتقالية عند الانتقال من بروميد الميتل إلى بروميد الإتيل ثم بروميد إيزو البروبيل إلى بروميد ثالثي البوتيل؟ يحدث ازدياد في التزاحم حول الكربون عند إزاحة ذرات الهيدروجين بزمر متيل أكبر حجماً.



(أ) (ب)

(جـ) (د)

الشكل 4.5 : البنية الجزيئية والتفاعلية: عامل الإعاقة الفراغية في تفاعل S_N2. نماذج البروميدات ألكيل: (آ) متيل، (ب) إتيل، (جـ) إيزو بروبيل (د) ثالثي بوتيل بازدياد عدد المتبادلات على الكربون الحامل (Br–)، يزداد الازدحام عند نقطة هجوم النوكليوفيل.

وكما يبدو من النماذج الحرشفية (الشكل 4.5)، فإن الوصول للوجه الخلفي للجزيء (حيث يجب أن يحدث الهجوم) يزداد صعوبة.

ويكون هذا التراحم أكثر وضوحاً في الحالة الانتقالية، حيث تتوضع زمر المتيل قريباً من (OH–) أو (Br–)، (الشكل 3.5). تزيد التأثرات غير الرابطية، طاقة الحالة الانتقالية المزدحمة، أكثر من طاقة المتفاعل وتكون E_{act} أعلى والتفاعل أبطأ.

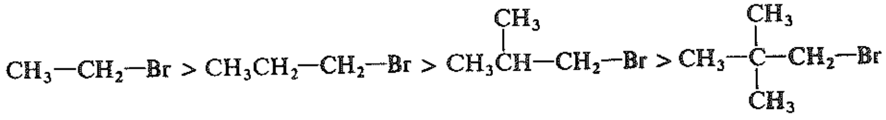
هذا التفسير هو أحد التفسيرات المقبولة الآن عموماً. تعزى الفروقات في السرعة بين تفاعلين S_N2 بشكل رئيس،

إلى عوامل فراغية وليس إلى عوامل قطبية؛ أي تتعلق فروقات السرعة بحجم المبادلات وليس بتأثيرها في التوزع الالكتروني. وكلما ازداد عدد المبادلات المرتبطة بالكربون المتصل بالهالوجين، فإن التفاعلية تجاه الاستبدال S_N2 تتناقص، كما أظهرت القياسات وفق السلسلة متيل، °1، °2، °3.

تأكدت العوامل الفراغية هنا بالسرع النسبية لسلسلة أخرى من الركائز. تكون جميع الركائز هذه المرة أولية، وعليه فهي تملك العدد ذاته من المتبادلات (متبادل واحد) يرتبط بالكربون الحامل للهالوجين.

الاستبدال S_N2: التفاعلية النسبية

$$R{-}Br + Cl^- \xrightarrow{DMF} R{-}Cl + Br^-$$



	إتيل	نظامي البروبيل	إيزوالبوتيل	نيو البنتيل
السرعة النسبية (S_N2)	1.0	0.69	0.33	0.000 006

إلا أن حجم المتبادل يزداد باضطراد: ففي بروميد الإتيل يكون المتبادل متيلاً وفي بروميد نظامي البروبيل يكون إتيلاً وفي بروميد إيزو البوتيل، يكون إيزوبروبيلاً أما في بروميد نيو البنتيل فيكون ثالثي بوتيلاً. وبما أن حجم المبادل (الوحيد) يزداد، فإن الإعاقة الفراغية للهجوم تزداد كذلك وتنخفض السرعة، (انظر الشكل 5.5).

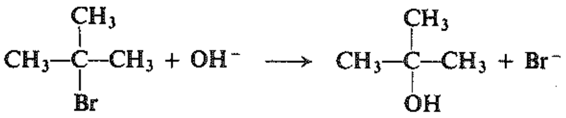
وهكذا نرى أن الآلية S_N2 قائمة على ثلاثة شواهد: الحركية، والكيمياء الفراغية وتأثير البنية على التفاعلية.

سنعود، لاحقاً في هذا الفصل، إلى الآلية S_N2، أما الآن فسندرس آلية أخرى يمكن أن يجري وفقها الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي، أيضاً.

15.5 التفاعل S_N1: الآلية والحركية. الخطوة المعينة للسرعة

The S_N1 reaction: mechanism and kinetics. Rate–determining step

يتبع تفاعل بروميد ثالثي البوتيل وأيون الهيدروكسيد الذي يعطي كحول ثالثي البوتيل، الحركية من المرتبة الأولى، التي تتعلق السرعة فيها بتركيز أحد المتفاعلات فقط والذي هو بروميد ثالثي البوتيل.



السرعة $= k[RBr]$

كيف نفسر أن السرعة مستقلة عن $[OH^-]$؟ إذا كانت سرعة التفاعل غير متعلقة بـ $[OH^-]$، فإن هذا يعني، فقط، أن التفاعل الذي نقيس سرعته، لا يتضمن (OH^-).

تتوافق هذه الملاحظات، تماماً، مع الآلية التالية. يتفارق بروميد ثالثي البوتيل ببطء (الخطوة 1) إلى أيون بروميد

وكاتيون مشتق من زمرة ثالثي البوتيل (كربوكاتيون). يرتبط هنا الأخير بسرعة، بعدئذٍ، مع أيون الهيدروكسيد معطياً كحول ثالثي البوتيل (الخطوة 2).

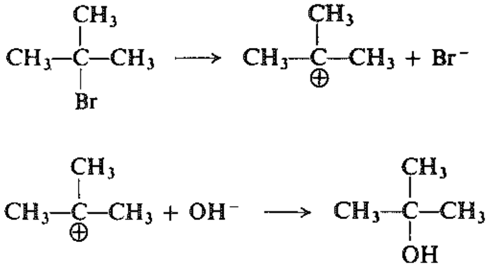
تعين السرعة الكلية لمجمل التفاعل بالكسر البطيء للرابطة C–Br مكوناً الكربوكاتيون الذي يتفاعل بمجرد تشكله معطياً المنتج.

إن السرعة التي نقيسها، واقعياً، هي سرعة الخطوة (1)؛ وهذه الخطوة لا تتضمن (OH^-)، وسرعتها لا تتعلق بتركيز [OH^-]. «تسمى الخطوة الوحيدة التي تعين سرعتها السرعة الكلية لمجمل التفاعل، الخطوة المعينة لسرعة التفاعل».

(1) بطيء

(2) سريع

S_N1



ليس مدهشاً أن تتضمن الخطوة المعينة للسرعة هنا كسر رابطة، أي أنها عملية تحتاج للطاقة. نعد هذا التحطم الخاص نموذجاً لتحلل لا متجانس، أي كسر يذهب فيه الالكترونان الرابطان مع الشظية ذاتها، إنها عملية تتطلب حتى طاقة أكثر (الفقرة 14.1) من التحلل المتجانس الذي صادفناه في الاستبدال الجذري. (سنكتشف، في الفقرة 7.5 تماماً من أين تأتي كل هذه الطاقة).

وليس مدهشاً، كذلك، أن يكون ترابط الكربوكاتيون مع أيون الهيدروكسيد، خطوة سريعة جداً، لأنها تتضمن فقط، تكوّن رابطة أي إنها عملية محددة للطاقة. إننا نعد هذا الترابط تفاعل حمض ـ أساس حسب مفهوم «لويس». نحن نعلم أن أيون الهيدروكسيد أساس قوي، وكما سنرى، فإن الكربوكاتيونات حموض لويس قوية.

تدعى هذه الآلية بالآلية S_N1 (الاستبدال النوكليوفيلي أحادي الجزيء).

يستخدم التعبير «أحادي الجزيء» هنا لأن الخطوة المعينة للسرعة تتضمن جزيئاً واحداً فقط (يغدو العديد من جزيئات المذيب الضرورية مهملاً).

يجب ألا يتصور أن قوانين الكيمياء قد عُطّلت، بطريقة ما، بشكل سيحري من أجل الخطوة الثانية السريعة. إنها تشمل تفاعلاً مع (OH^-)، وتتعلق سرعتها بتركيز [OH^-] والشيء الخاص هنا هو أنه حتى إذا خفضت سرعة الخطوة (2) بتخفيض [OH^-]، فإنها تبقى أسرع كثيراً من الخطوة (1)، ولا يجوز أن يؤثر أي تغير في سرعتها على السرعة الكلية.

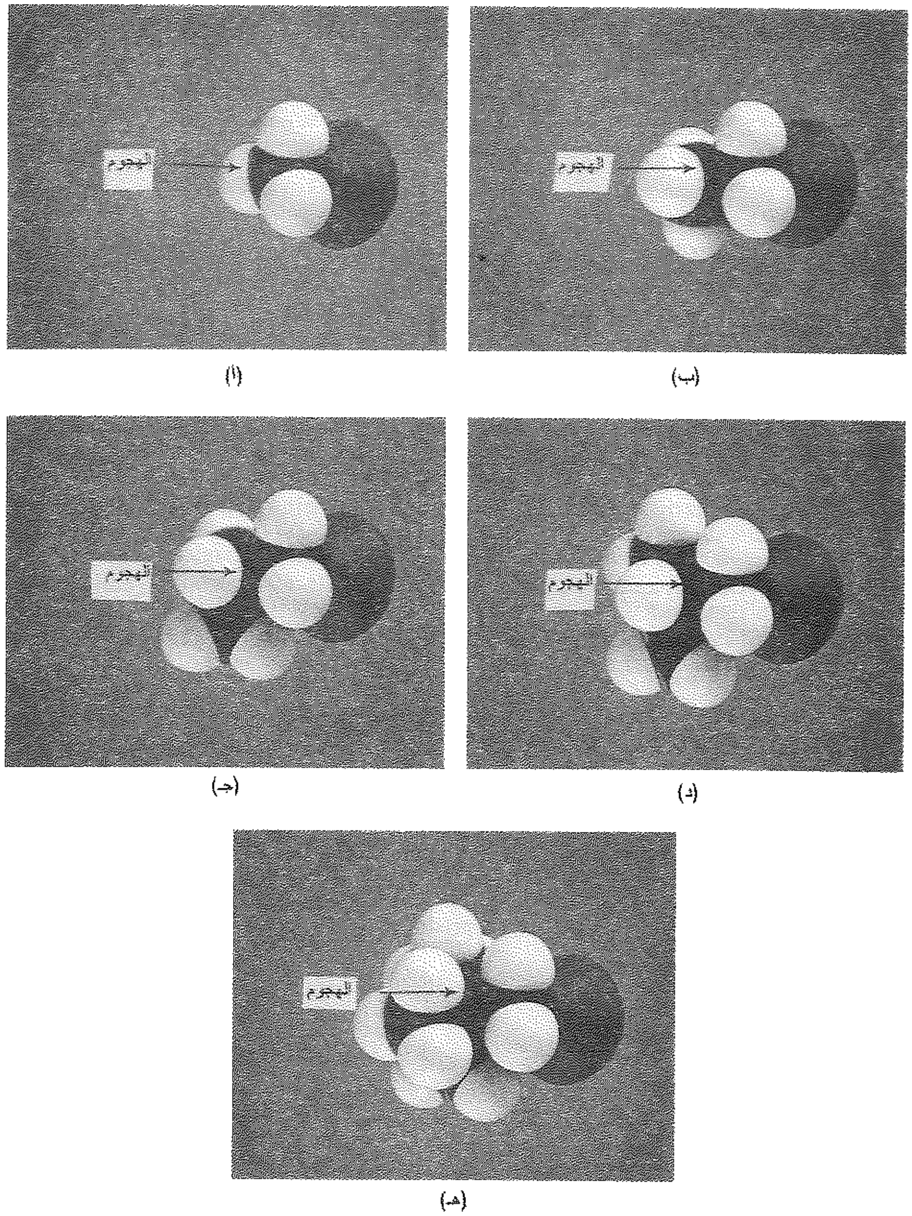
لنرَ ماذا نعني «بخطوة معينة للسرعة» في تفاعل كهذا، حيث R مركب متوسط فعَّال (كربوكاتيون، جذر حر، كربانيون) يكون تركيزه مستقراً في حالة مستقرة منخفضة أثناء التفاعل.

(1) $$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R + B$$

(2) $$R + C \xrightarrow{k_2} \text{المنتج}$$

ويكون التعبير الحركي الحقيقي لتكوُّن المنتج هو:

$$\text{السرعة} = \frac{k_1[\mathrm{A}]}{1 + \dfrac{k_{-1}[\mathrm{B}]}{k_2[\mathrm{C}]}} \qquad (3)$$



الشكل 5.5 : البنية الجزيئية والتفاعلية:عامل الإعاقة الفراغية في تفاعل S_N2. نماذج لبروميدات ألكيل: (أ) متيل، (ب) إتيل، (جـ) نظامي بروبيل، (د) إيزو بوتيل (هـ) نيوبنتيل. بازدياد حجم المتبادل الوحيد على الكربون الحامل (Br–)، يزداد الازدحام في نقطة هجوم النوكليوفيل

لنرَ ماذا تعين هذه العلاقة، دون الولوج في طريقة اشتقاقها.

يوجد الحد $k_1[A]$ في البسط، والحد $k_2[C]$ في مقام المقام؛ وبمقدار ما يكونا كبيرين، بمقدار ما تكـون السرعة كبـيرة. وهـذا أمـر منطقي، لأن $k_1[A]$ هي سرعة الخطوة (1)، ويتعلق $k_2[C]$ بسرعة الخطوة (2). يوجد الحد $k_{-1}[B]$ في المقام؛ وبمقدار ما يكـون كبـيراً بمقدار ما تتباطأ السرعة. إن هذا مفهوم، أيضاً، طالما أنه يتعلق بسرعة التفاعل المعاكس للخطوة (1).

والآن، إذا تصادف أن كان $k_2[C]$ أكبر كثيراً من $k_{-1}[B]$، فإن الحد $k_{-1}[B]/k_2[C]$ يكون صغيراً جداً بالنسبة للخطوة (1) وعندهـا يهمل. ونحصل في هذه الشروط على تعبيرنا المألوف للسرعة، من أجل حركية من المرتبة الأولى:

$$\text{السرعة} = k_1[A]$$

ولكن إذا كان $k_2[C]$ أكبر كثيراً من $k_{-1}[B]$، فإن هذا يعني، أنّ الخطوة (2) أسرع كثيراً من التفاعل المعـاكس للخطـوة (1). وهـذا هو المتطلب الفعلي لتكون الخطوة (1) المعينة للسرعة. هل هذا يعني بعكس ما قيل آنفاً ألا تكون الخطوة (1) في الاتجاه المباشر الأمام ــ أبطأ من الخطوة (2)؟ يجب أن تبقى الخطوة (1)، الخطوة البطيئة، وإلا فإن المركب المتوسط الفعـال يتكوّن بسرعة أكـبر ممـا يُستهلك فيزداد تركيزه وهذا معاكس لطبيعة المركب المتوسط الفعال، ومخالف للشرط الذي وضعت معه العلاقة الحركية (3).

ما هي حقيقة أن تستطيع هاليدات الألكيل التفاعل وفق آلية S_N1؟ فكما رأينا للتو، تتوافـق مـع حركيـة مـن المرتبـة الأولى، لتفاعل مثل الذي يحدث بين بروميد ثالثي البوتيل وأيون الهيدروكسيد. وبشكل عام، «يتبع تفاعل S_N1 حركية من المرتبة الأولى». وتعين السرعة الكلية للتفاعل بسرعة تأين هاليد الألكيل، وعليه، فهـي تتعلـق، فقـط، بتركـيز هـاليد الألكيل.

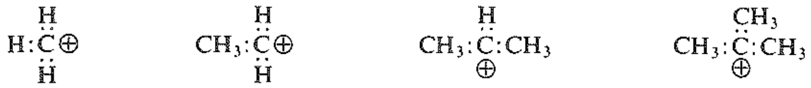
سوف ندرس، في الفقرات التالية، بعضاً من الشواهد الأخـرى. ولكـن لفهـم هـذه الشـواهد علينـا أن نعـرف بعـض الشيء عن المركب المتوسط الذي يتوضع في صميم الآلية ـ وفي الحقيقـة فـي صميـم كثـير مـن الكيميـاء العضويـة ــ «الكربوكـاتيون». وهكـذا سـنجد أنفسـنا نركـز بالتنـاوب علـى التفـاعل S_N1 وعلـى الكيميـاء الأساسـية لأجـل الكربوكاتيونات.

16.5 الكربوكاتيونات Carbocations

رأينا سابقاً، لتعليل وقائع ملحوظة، اقتراح آلية من أجل هلجنة الألكانات؛ وجوهر هـذه الآليـة وجـود عـابر لجـذور حرة وهي دقائق معتدلة عالية التفاعلية تحمل الكتروناً مفرداً.

ولتعليل العديد من الملاحظات التي تشكل الحركية من المرتبة الأولى، الموصوفة فـي الفقـرة السـابقة واحـدة منهـا فقط اقترحت دقيقة أخرى تفاعلية، من نوع آخر وهي الكربوكاتيون، وهـو مجموعـة مـن الـذرات تحـوي ذرة كربـون ذات ستة الكترونات فقط.

صنفت الكربوكاتيونـات إلـى أوليـة أو ثانويـة أو ثالثيـة بعـد أن حمـل الكربـون شـحنة موجبـة. وقـد سـميت هـذه الكربوكاتيونات بالكاتيونات، نذكر منها على سبيل المثال:



كاتيون المتيل — كاتيون الإتيل (أولي، 1°) — كاتيون إيزو البروبيل (ثانوي، 2°) — كاتيون ثالثي البوتيل (ثالثي، 3°)

يجب أن نتوقع مصادفة اسمين آخرين، أُطلقا على الكربوكاتيون. أيـون الكربونيـوم carbonium غالباً الاسم الوحيـد المسـتخدم في المؤلفات القديمة؛ وهو ما زال يستخدم، بشكل شائع، وبمعنى خاص في بعض الأحيان. اقترح أولاه Olah أنه يمكن اسـتخدام اسـم أيـون الكربنيوم carbnium، للأنواع الموصوفة أعلاه، مع الاحتفاظ باسم أيون كربونيوم من أجل أنواع مثل CH_5^+ (مماثلة لأيون الأمونيـوم،... الخ) يمكن أن تدعى أيونات الكربنيوم وأيونات الكربونيوم معاً بالكربوكاتيونات.

إن الكربوكاتيون دقيقة شديدة التفاعلية، مثل الجذر الحر، وللسبب نفسه وهـو الميـل لإكمـال الثمانيـة الالكترونيـة للكربون. وبما أنها تحتاج لشفع الكتروني لإكمال الثمانية هنا، فإن الكربوكاتيون يعد حمض لويس قوي جداً. يحمـل الكربوكاتيون شحنة موجبة، وهي لا تشبه الجذور الحرة بهذه الصفة.

عُرف نوع ثابت، غير عادي، من الكربوكاتيون (المسألة 10.16) في بداية هذا القرن (1902) ويتضمـن هـذا النـوع مركبات عضوية معينة تشبه الأمـلاح فـي خواصهـا. إلا أن مثـل هـذه الملاحظـة المباشـرة بالنسبة لكاتيونـات الألكيـل البسيطة، غاية في الصعوبة بسبب تفاعليتها العالية وبالتالي حياتها القصيرة.

ومع ذلك، اقترحت كاتيونات الألكيل، خلال العشرينات والثلاثينات من هذا القرن بوصفها مركبـات متوسـطة فـي العديد من التفاعلات العضوية، وقد قبل وجودها، بشكل عام، وهذا يعود، بشكل كبير، إلى عمل كيميائيين ثلاثة:

«ميروين» من المانيا (أبي الكيمياء الحديثـة لأيـون الكربونيـوم)؛ و«إنغولـد» مـن إنكلترا و«فرانـك وايتمـور» مـن الولايات المتحدة. يتـألف البرهـان مـن ملاحظـات متنوعـة وعديـدة، تكونـت أثنـاء دراسـة كيميـاء هـاليدات الألكيـل والكحولات والألكنات والعديد من أنواع أخرى من المركبات العضوية، وهي ملاحظات كشفت عن نمط من السلوك مشابه، لسلوك مركبات متوسطة هي الكربوكاتيونات.

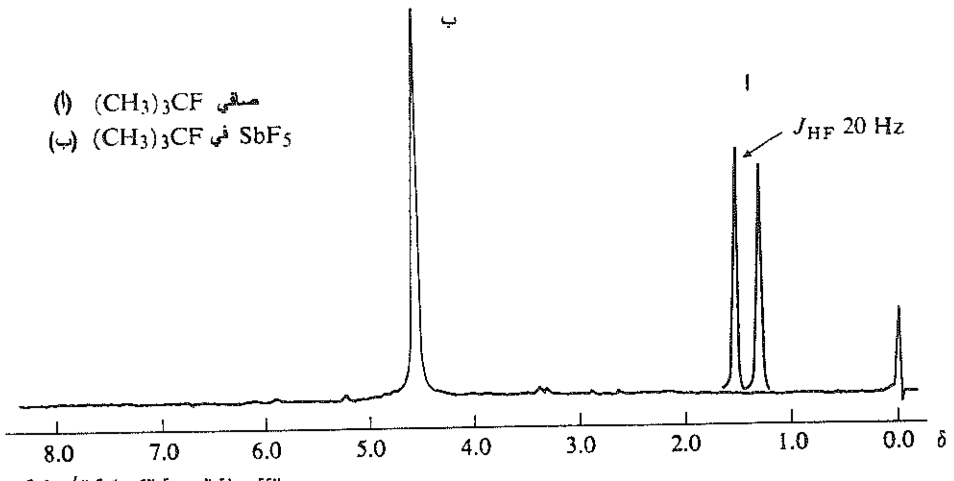
يكرس جزء غير قليل من هذا الكتاب لمعرفة ما يكون عليه ذلك النمط.

في عام 1963، أعلن جورج أولاه G.Olah (مـن جامعـة كاليفورنيـا الجنوبيـة) «الملاحظـة المباشـرة» لكاتيونـات ألكيلية بسيطة.

أذيبت فلوريدات ألكيل في حمض لويس قوي جداً SbF_5 (اسـتخدمت مؤخـراً هـاليدات أخـرى)، وقـد وجـد أنهـا تعاني تأيناً معطية «كاتيوناً»، يمكن أن يدرس دراسة متمهلة. كان هنالك تغير مثير في طيف (NMR)، (الفصل 17) من طيف فلوريد الألكيل إلى طيف جزيء لا يحوي فلوراً بل يحوي بدلاً عنه كربونـاً ذا تهجيـن sp^2 مـع كثافـة الكترونيـة منخفضة جداً.

$$RF + SbF_5 \longrightarrow R^+SbF_6^-$$

يبين الشكل 6.5 ما لوحظ من أجل منظومة فلوريد ثالثي البوتيل، فقد لوحظ طيف بسيط، وقـد كـان رغـم بسـاطته الشديدة عظيم الدلالة. لا يستطيع كاتيون ثالثي البوتيل فعل الكثير، مع أنه تفاعلي جداً، في هذا الوسط، ما عدا محاولته كسب أيون الفلوريد ثانية. إنه تفاعل حمض ـ أساس وإن SbF_5 (المسـمى سـوبر حمـض) حمـض لويـس أقـوى مـن كاتيون الألكيل، لذا يحتفظ بالأساس الذي كان قد كسبه وهو أيون الفلوريد.



الشكل 6.5 : طيف NMR البروتوني لـ (أ) فلوريد ثالثي البوتيل، (ب) كاتيون ثالثي البوتيل. في (أ) تظهر عصابة البروتون على شكل ثنائية بسبب التزاوج مع الفلور المجاور. في (ب) تظهر على شكل قمة وحيدة، منزاحة بعيداً باتجاه الحقل المنخفض؛ هنالك نزع للحجب قوي، يعزى إلى الكثافة الالكترونية المنخفضة على الكربون الموجب.

فتح أولاه بطرائق كهذه الباب ليس فقط لدراسة وجود كاتيونات عضوية من أنواع عديدة، بل تفاصيل بنيتها الحميمة كذلك.

يمكن إجراء تكملة ذات مغزى عظيم، لهذا التفاعل. إذا مدد الآن محلول يحوي $R^+SbF_6^-$ بالماء فإننا نحصل على الكحول ROH. إن ما لدينا هنا، بشكل أساسي، هو الخطوتان المفترضتان لتفاعل S_N1 وهما توليد الكربوكاتيون ثم ارتباطه بنوكليوفيل، غير أن الخطوتين بدتا كأنهما عمليتان يفصل بينهما فترة زمنية طويلة لدرجة أن علينا أن ننتظر.

$$RF + SbF_5 \longrightarrow R^+SbF_6^- \qquad (1)$$

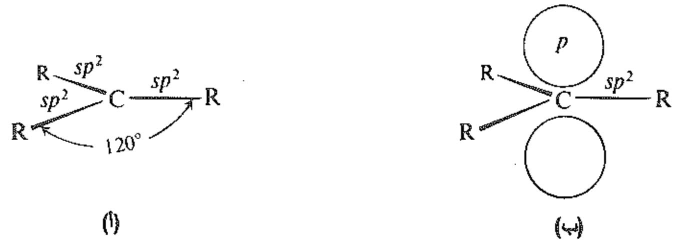
$$R^+SbF_6^- + H_2O \longrightarrow ROH_2^+ + SbF_6^- \longrightarrow ROH + SbF_5 + HF \qquad (2)$$

يعد الكربوكاتيون، الحاوي سداسيةً الكترونيةً فقط حول الكربون، دقيقةً غير مستقرة وعالية التفاعلية. فهي تستطيع الدخول في تفاعلات واسعة التنوع وسنرى أن ما يجري منها يتعلق بالشروط المخبرية. إلا أن جميع تفاعلات الكربوكاتيون ذات نهاية مشتركة وهي توفير شفع الكتروني لإكمال الثمانية الالكترونية عند الكربون المشحون إيجابياً. ربما نرى في الخطوة الثانية لتفاعل S_N1 السبيل المباشر الأكثر احتمالاً لتحقيق ذلك هو الارتباط مع نوكليوفيل هو عبارة عن جزيء غني بالالكترونات.

$$\underset{\text{كربوكاتيون}}{R^+} + \underset{\text{نوكليوفيل}}{:Z} \longrightarrow R:Z$$

17.5 بنية الكربوكاتيونات Structure of Carbocations

يرتبط الكربون المعوز الكترونياً، في الكربوكاتيونات بثلاث ذرات أخرى، ويستخدم من أجل هذا الارتباط المدارات sp^2، كما رأينا (الفرة 10.1) في مستو واحد مع نواة الكربون متوجهة نحو زوايا مثلث متساوي الأضلاع. وهكذا، فإن هذا القسم من الكربوكاتيون يكون منبسطاً، أي يتوضع الكربون المعوز الكترونياً مع الذرات الثلاث المرتبطة به، في مستو واحد (الشكل 7.5آ).



الشكل 7.5 : كربوكاتيون. (أ) تظهر الروابط σ سيغما فقط، (ب) يظهر مدار p شاغر فوق وتحت مستوي الروابط σ.

لكن لم يكتمل، بعد، وصفنا للجزيء. فما زال الكربون يملك مداراً (p) مع انتفاخيه المتوضعين فوق وتحت مستوي الروابط (σ) (انظر الشكل 7.5ب)؛ ويكون المدار (p) في الكربوكاتيون شاغراً. ومع أنه شاغر شكلياً فإنه يتضمن كما سنرى (في كيمياء الكربوكاتيونات) في استقراراها، وفي استقرار مختلف الحالات الانتقالية التي تؤدي إلى تشكلها. ويتأتى هذا عبر تراكب المدار (p) مع بعض المدارات المجاورة - تراكب يجعله ممكناً هندسياً، انبساط الكربوكاتيون.

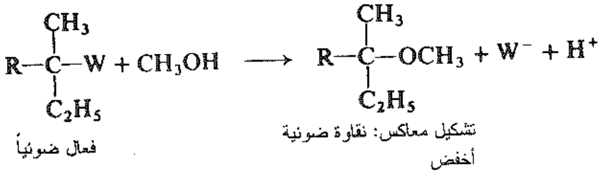
يمكن أن يكون هنالك في الواقع شك قليل في انبساط الكربوكاتيونات. إن الصورة التي يعطيها ميكانيك الكم للكربوكاتيونات هي تماماً الصورة ذاتها التي يعطيها لثلاثي فلوريد البور (الفقرة 10.1) وهو عبارة عن جزيء جرى التأكد من بنيته المنبسطة وتتوافق الدراسات الطيفية، تحت الأحمر و NMR، التي أجراها أولاه على كربوكاتيونات مستقرة، مع التهجين sp^2، واستوائية الجزيء: وبشكل خاص، كانت أطياف تحت الأحمر ورامان لكاتيون ثالثي البوتيل، مشابهة بشكل مذهل لتلك التي لثلاثي متيل البور، المعروف أنه منبسط.

18.5 التفاعل S_N1: الكيمياء الفراغية The S_N1 reaction: stereochemistry

سوف نتابع مع الكيمياء الأساسية للكربوكاتيونات (في الفقرة 19.5، أما الآن فلنعد إلى سياق نقاشنا الأصلي حول الاستبدال النوكليوفيلي، ولننظر بطريقة تتعلق مباشرة بشكل الكربوكاتيونات أي ندرس الكيمياء الفراغية للتفاعل S_N1. يجري الاستبدال هنا كما هو الحال في دراسة الكيمياء الفراغية للتفاعل S_N2 (الفقرة 13.5) على ركيزة فعالة ضوئياً وبعد عزل المنتج نقارن نقاوته الضوئية وتشكيله، مع النقاوة الضوئية لمواد البدء وتشكيلها وكما في السابق، يجب أن تعين التشاكيل النسبية للمتفاعل والمنتج، ويجب أن يُعلَم التدوير الضوئي لعينات منها نقية ضوئياً كذلك، بحيث أنه يمكن حساب النقاوات الضوئية.

أجريت دراسات مماثلة لتفاعلات بين ركائز ثالثية مختلفة والمذيب الميتانول، CH_3OH، وهي تفاعلات من المرجح كثيراً أنها من النوع الذي يتبع S_N1. وقد حصلنا في كل حالة، على منتج ذي تشكيل معاكس لتشكيل مادة

البدء، وبنقاوة ضوئية أخفض بشكل محسوس. فمثلاً تعطي ركيزة نقية ضوئياً، منتجاً ذا نقاوة ضوئية تصل إلى 50% تقريباً فقط. وفي بعض الحالات تكون النقاوة أقل من ذلك.



S_N1: رسمزة زائد إنقلاب

والآن، تحوي مواد البدء النقية ضوئياً متخايلاً ضوئياً واحداً فقط، بينما تحوي المنتجات كما هو واضح المتخايلين كليهما. وهكذا يكون المنتج خليطاً من المركب المنقلب والمزيج الراسيمي، ونقول أن التفاعل يحدث مع «انقلاب ورسمزة جزئية».

دعونا نوضح تعابيرنا. لنأخذ الحالة التي تعطي فيها ركيزة نقية ضوئياً منتجاً ذا تشكيل معاكس، و50% نقاوة ضوئية. يتشكل من كل 100 جزيء من المنتج، 75 جزيئاً مع انقلاب في التشكيل، و25 جزيئاً مع احتفاظ بالتشكيل. يلغي تدوير 25 جزيئاً محتفظ التشكيل، تدوير 25 جزيئاً منقلب التشكيل، ويبقى 50 جزيئاً منقلب التشكيل فائضاً يؤدي إلى التدوير الضوئي الملاحظ، وهو 50% من القيمة العظمى.

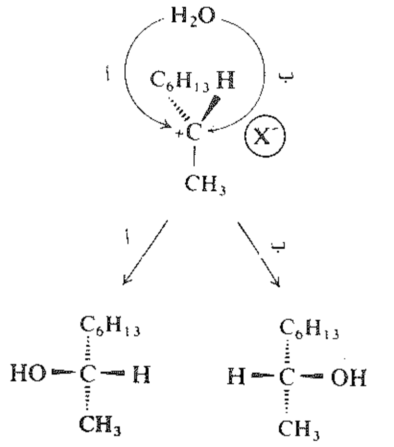
يمكن لأحد أن يقول أن التفاعل يحدث مع انقلاب بنسبة 75%، واحتفاظ بنسبة 25%. ويمكن أن يقول آخر، بشكل مماثل، أن التفاعل يحدث مع انقلاب بنسبة 50% ورسمزة بنسبة 50%، إلا أننا نستعمل عموماً الأسلوب الأخير، وكما سنرى، فإن النسبة المئوية للرسمزة هي قياس للعشوائية الكيميائية الفراغية، وأن نسبة الانقلاب الصافية (أو الاحتفاظ الصافية كما يحدث في بعض التفاعلات) هي قياس للانتقائية الفراغية (الفقرة 2.10).

مسألة 6.5 يملك (*R*)–α–كلوريد فنيل الإتيل ($C_6H_5CHClCH_3$) تدويراً مقداره [α] = −109°، وهو نقي ضوئياً، ويملك كحول (*R*)–α–فنيل الإتيل، النقي ضوئياً، تدويراً مقداره [α] = −42.3°. عندما يعالج الكلوريد ذو التدوير [α] = −34° بمحلول مائي ممدد لهيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، فإننا نحصل على الكحول ذي التدوير [α] = +1.7°. احسب (أ) النقاوة الضوئية للمتفاعل والمنتج، (ب) النسبة المئوية للانقلاب والاحتفاظ، (جـ) النسبة المئوية للرسمزة وللاحتفاظ أو الانقلاب.

كيف نعلل الكيمياء الفراغية الملاحظة لتفاعل S_N1؟ دعونا نرى أولاً لماذا تحدث الرسمزة، ولماذا هي بعد ذلك جزئية ويرافقها بعض الانقلاب النقي.

رأينا في تفاعل S_N2 (الفقرة 13.5)، أن النوكليوفيل يهاجم جزيء الركيزة ذاته، وأن الانقلاب الملحوظ نتيجة مباشرة لحقيقة أن الزمرة المغادرة ما زالت مرتبطة بالكربون في الوقت الذي يحدث فيه الهجوم، وهي توجه هذا الهجوم على كل جزيء بالأسلوب ذاته إلى الوجه الخلفي. والآن، في تفاعل S_N1، لا يهاجم النوكليوفيل الركيزة، بل مركباً متوسطاً هو الكربوكاتيون حيث تكون الزمرة المغادرة قد انفصلت من قبل، ويجب أن نفكر في أنها لا تستطيع التأثير كثيراً، آنذاك، في التوجيه الفراغي للهجوم.

دعونا نرى إلى أين يقودنا هذا المنطق. تتفارق الركيزة الفعالة ضوئياً، ولتكن هاليد ألكيل مثلاً، في الخطـوة الأولـى مشكلة أيون هاليد والكربوكاتيون. بعد ذلك، يربط العامل النوكليوفيلي Z نفسـه مـع الكربوكـاتيون. إلا أنـه يمكـن أن يربط نفسه بأي من وجهي الأيون المنبسط هذا، ويؤدي هذا الوجه الذي يرتبط به، إلـى أحـد المتخـايلين الضوئيين أو الآخر (انظر الشكل 8.5).



متخايلان ضوئيان

(أ) انقلاب مسيطر (ب) احتفاظ

الشكل 8.5 : التفاعل S_N1: رسمزة وانقلاب. يهاجم الكاشف النوكليوفيلي كلاً من (أ) الجانب الخلفي، (ب) الجانب الأمامي للكربوكاتيون. الهجوم من الجانب الخلفي هو المسيطر.

يشكل المتخايلان الضوئيان معاً مزيجاً راسيمياً. وهكذا تتوافق الرسمزة المرافقـة لهـذه التفـاعلات مـع الآليـة S_N1، ومع تكوّن الكربوكاتيون بوصفه مركباً متوسطاً.

(يوازي نقاشنا هذا حتى الآن ما قيل بشأن الكيمياء الفراغيـة للهلجنـة بـالجذور الحـرة (الفقـرة 28.4) حيـث يعطـي الهجوم العشوائي على جانبي الجذر الحر كما نتذكر رسمزة كلية).

إذا كان الهجوم علـى جـانبي الكربوكـاتيون عشـوائياً تمامـاً، فيمكننـا توقـع الحصـول علـى كميـات متسـاوية مـن المتخايلين الضوئيين، أي يمكننا توقع الحصول على مزيج راسيمي فقط. حالياً، تكون الرسمزة، بعـض الأحيـان، عاليـة جداً ـ 90% أو أكثر ـ ونادراً ما تكون كاملة، وبشكل عام، يتعدى المنتج المنقلب، متخايله الضوئي. ونقول أن التفاعل يحدث مع رسمزة مضافاً إليها بعض الانقلاب النقي.

كيف لنا أن نوائم، حتى هـذا الانقـلاب المحـدود، عـبر إطـار الآليـة S_N1؟ وكيـف لنـا أن نعلـل أن الهجـوم علـى الكربوكاتيون ليس عشوائياً بصورة نقية؟ من الواضح أن الزيادة في الانقلاب تعزى، بعض الشيء، إلى الزمرة المغـادرة، فهي لا تزال تمارس مقداراً من التوجيه على الكيمياء الفراغية. يفقد الكربوكاتيون المنبسط، في غياب الزمرة المغـادرة، كل كيراليته ولايمكنه توليد منتج بأية فعالية ضوئية. (تذكر أن تحضير مركبات كيرالية من متفاعلات غير كيرالية يؤدي دائماً إلى مزيج راسيمي).

كيف يمكن أن تكون الزمرة المغادرة متورطة؟ لإيجاد الإجابة، دعونا نتأمل التحلل اللامتجانس مع جريان التفـاعل،

المسافة بين الكربون والهالوجين إلى أن تنكسر الرابطة التشاركية في النهاية، ويتكون الأيونان المتعاكسان بالشحنة، لكن ليس آنياً، على شكل أيونات حرة تماماً. يجب أن يبقى الأيونان مبدئياً قريبين من بعضهما البعض بدرجة كافية ليكون التجاذب الكهرساكن كبيراً نوعاً ما، وهكذا، فهما يوجدان ـ لوقت ما ـ على شكل شفع أيوني (انظر الفقرة 4.7). ومتى تشكلت الأيونات فإنها تبقى على تماس فيما بينها. بعدئذ، وبينما تبدآن بالتباعد تتدخل جزيئات المذيب طبقة بعد طبقة، حتى تصبحا، في النهاية، مستقلتين عن بعضهما البعض، وعندها نتحدث عن أيونات «حرة».

$$R{:}X \longrightarrow R^+X^- \longrightarrow R^+||X^- \longrightarrow R^+ + X^-$$

شفع أيوني حميم　　مذيب شفع أيوني منفصل　　أيونات حرة

يمكن للهجوم النوكليوفيلي أن يحدث حدوثاً معقولاً في أي وقت بعد التحلل اللامتجانس، وهكذا يستطيع أن يتورط في الهجوم أي نوع من الشفع الأيوني المتشكل مبدئياً أو الكربوكاتيون الحر. فالهجوم على الكربوكاتيون الحر عشوائي، ويعطي المزيج الراسيمي. لكن الهجوم على الشفع الأيوني غير عشوائي، فالأنيون يتعلق، قليلاً أو كثيراً، بالجانب الأمامي من الكربوكاتيون وهكذا فهو يحمي الهجوم من هذه الجهة، وبالنتيجة يكون الهجوم من الجهة الخلفية مفضلاً. ووفقاً للمدى الذي يبلغه الهجوم على الشفع الأيوني قبل أن يفترق الأيونان كلياً، فإن الانقلاب في التشكيل ينافس الرسمزة.

وهكذا تستطيع الآلية S_N1 التلاؤم مع حقيقة كون الرسمزة غير كاملة. لكن الشيء المهم أي التناقض المهم مع الكيمياء الفراغية للتفاعل S_N2 هو أن الرسمزة لا تحدث أبداً في حالة التفاعل S_N2. وخلافاً للتفاعل S_N2 الذي يجري مع انقلاب كلي للتشكيل، يجري التفاعل S_N1 مع رسمزة كلية.

هنالك إذن نوعان من الكيمياء الفراغية يدعمان الفكرة المركزية التي هي وجود آليتين مختلفتين. يعطي الشكل الخاص للكيمياء الفراغية دعماً قوياً لآلية معينة مقترحة، إذ يدعم الانقلاب في تفاعل S_N2، فكرة حدوث كسر لرابطة ما مع تشكيل أخرى في خطوة واحدة، بينما تبين الرسمزة في تفاعل S_N1 أن كسر الرابطة وتشكيل الأخرى يحدثان بشكل منفصل في خطوتين مختلفتين.

والمظهر الآخر لتفاعل S_N1 الذي سنعالجه، هو موضوع التفاعلية. لكن لفهم ذلك، علينا أن نعود، أولاً، إلى كيمياء الكربوكاتيونات، ثم نتفحص أكثر خواصها أهمية لنا، وهي الاستقرارات النسبية.

19.5 الاستقرارات النسبية للكربوكاتيونات Relative stabilities of carbocations

عندما رغبنا في مقارنة استقرارات الجذور الحرة (الفقرة 24.3) استخدمنا طاقات التفارق اللامتجانس للروابط، حيث أن هذه تطبق على تفاعلات تتكون فيها الجذور الحرة.

والآن نريد مقارنة استقرارات الكربوكاتيونات، ولكي نفعل هذا سوف نتبع نفس الأسلوب المنطقي الذي اتبعناه مع الجذور الحرة. غير أننا سنبدأ هذه المرة، بطاقات التفارق اللامتجانس للروابط الواردة في الجدول 3.1، لأنها تطبق على تفاعلات تتكون فيها الكربوكاتيونات. نجد في هذا الجدول طاقات الروابط التي تصل البروم إلى عدد من الزمر. هذه قيم ΔH للتفاعلات التالية:

$$CH_3{-}Br \longrightarrow CH_3^{\oplus} + Br^- \qquad \Delta H = 219 \text{ كيلوحريرة}$$

بروميد المتيل　　كاتيون المتيل

$$CH_3CH_2{-}Br \longrightarrow CH_3CH_2^{\oplus} + Br^- \qquad \Delta H = 184$$

بروميد الإتيل 1°　　كاتيون الإتيل / كاتيون 1°

$$CH_3CH(Br)CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3 + Br^- \qquad \Delta H = 164$$

بروميد إيزو البروبيل　　كاتيون إيزو البروبيل / كاتيون 2°

$$(CH_3)_3C{-}Br \longrightarrow (CH_3)_3C^{\oplus} + Br^- \qquad \Delta H = 149$$

بروميد ثالثي البوتيل　　كاتيون ثالثي البوتيل / كاتيون 3°

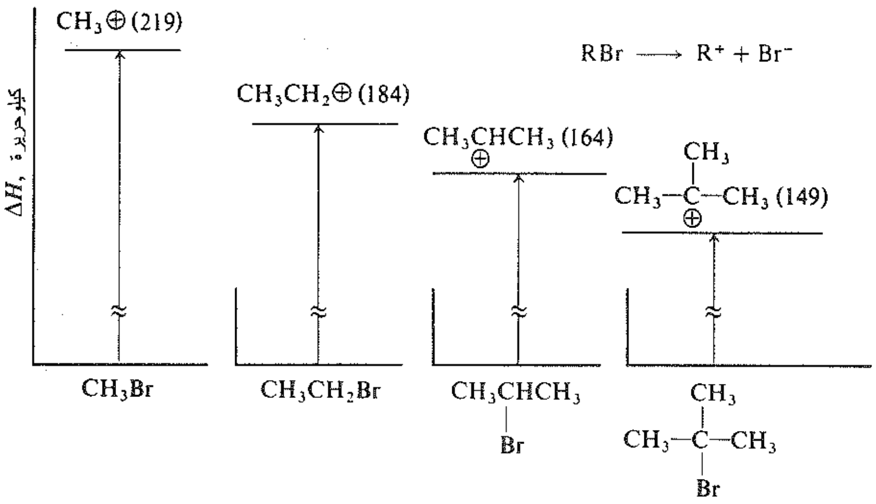
وبـالتعريف فـإن طاقـة التفـارق هـذه، هـي كميـة الطاقـة الواجـب تقديمهـا لتحويـل مـول مـن بروميـد ألكيـل إلـى كربوكاتيونات وأيونات بروميد.

$$R{-}Br \longrightarrow R^+ + Br^- \qquad \Delta H = \text{طاقة تفارق رابطة لامتجانسة}$$

وكما نرى فإن كمية الطاقة اللازمة لتكوين مختلف صنوف الكربوكاتيونات تتناقص وفق الترتيب:

$$CH_3^+ > 1° > 2° > 3°$$

إذا لزمت طاقة أقل لتشكيل كربوكاتيون ما من الطاقة اللازمة لتشكيل كربوكاتيون آخـر، فـإن هـذا يعنـي فقـط، أن أحد الكربوكاتيونات يحوي طاقة أقل من الآخر، نسبة إلى بروميد الألكيـل الـذي تكـون منـه، وبكلمـات أخـرى، فـإن أحدهما أكثر استقراراً من الآخر (انظر الشكل 9.5).



الشكل 9.5 : استقرارات الكربوكاتيونـات بالنسبـة لبروميدات الألكيل الموافقـة.(رُتبت المخططـات بمـا يوافـق بعضهـا البعض لتسهيل المقارنة).

نحن لا نحاول مقارنة المحتوى الطاقي في المطلق، لكاتيونات إيزو البروبيل وثالثي البوتيل مثلاً، إننا نقول ببساطة أن الفرق في الطاقة بين بروميد إيزو البروبيل وكاتيون إيزو البروبيل هو أكبر من فرق الطاقة بين بروميد ثالثي البوتيل وكاتيون ثالثي البوتيل. إذن عندما نقارن استقرارات الكربوكاتيونات، فإنه يجب أن يكون مفهوماً أن معيارنا لكل كاتيون، هو الركيزة التي تكون منها هذا الكربوكاتيون. وكما سنرى، هذا هو بدقة نوع الاستقرار الذي يعنينا.

استخدمنا فيما سبق بروميدات ألكيل للمقارنة، غير أنه يمكننا أن نستخدم بشكل جيد فلوريدات ألكيل وكلوريدات ألكيل ويوديدات ألكيل، أو الكحولات الموافقة. تُظهِر طاقات تفارق الروابط في الجدول 3.1، من أجل جميع هذه المركبات، الترتيب نفسه في استقرار الكربوكاتيونات. وحتى حجوم الفروق في الطاقة بالكيلو حريرة/مول، تكون هي ذاتها تقريباً، مهما كان صنف المركبات الوالدة. فمثلاً، يكون فرق الطاقة بين كاتيون المتيل وثالثي البوتيل، منسوباً الى ركائزها كما يلي: الفلوريدات 67 كيلو حريرة، والكلوريدات 70 كيلو حريرة، والبروميدات 70 كيلو حريرة، واليوديدات 72 كيلو حريرة، والكحولات 66 كيلو حريرة.

ويكون ترتيب استقرار الكربوكاتيونات، نسبة إلى الركائز التي منها تكونت، هو:

استقرار الكربوكاتيونات $°3 > °2 > °1 > CH_3^+$

سوف نرى أن هذا الترتيب لا يطبق، فقط، عندما تتكون الكربوكاتيونات بالتحلل غير المتجانس، بل وكذلك عندما تتكون بطرائق مختلفة كلياً.

إن الفروق في الاستقرار بين الكربوكاتيونات أكبر بكثير من تلك التي بين الجذور الحرة. فمثلاً، يكون جذر ثالثي البوتيل أكثر استقراراً بمقدار 12 كيلو حريرة فقط، من جذر المتيل، بينما يكون كاتيون ثالثي البوتيل، تبعاً للركيزة المتكون منها، أكثر استقراراً بمقدار 66 ـ 72 كيلو حريرة من كاتيون المتيل. وكما سنرى، فإن هذه الفروقات الكبيرة في الاستقرار تؤدي إلى زيادات كبيرة في التأثيرات في التفاعلية.

بني نقاشنا حتى الآن في هذه الفقرة على طاقات تفارق الروابط، التي قيست في الطور الغازي. وكما نعلم، فإن جميع كيمياء الكربوكاتيون تقريباً، تجري في محاليل، وتستطيع المذيبات أن تمارس دوراً قوياً في التأثير على المواد المذابة الأيونية. هل أعطي ترتيب الاستقرار للكربوكاتيونات الذي توصلنا إليه، في محلول؟ أعطيت الإجابة على هذا السؤال مباشرة بقياس قيم ΔH، في مذيبات متنوعة، لجيل من الكربوكاتيونات بطريقة أولاه Olah الحمضية.

$$RCl + SbF_5 \longrightarrow R^+SbF_5Cl^- \qquad \Delta H = \text{حرارة التأين}$$

أظهرت القيم المقاسة نفس ترتيب استقرار الكربوكاتيون منسوباً إلى الركيزة الوالدة، الذي أظهرته طاقات التفارق. وحتى الفروقات في الاستقرار مقاسة بالكيلو حريرة/مول، تتبع الأمر ذاته.

وهكذا توصلنا إلى ترتيب استقرار الكربوكاتيونات الذي يبديه في المحاليل تماماً، كما يبديه في الطور الغازي، ويطبق، كذلك، على جيل من الكربوكاتيونات المتكونة من ركائز متنوعة، وسنرى أنها تطبق أيضاً على تفاعلات كيميائية واسعة التنوع. سوف نضيف، أثناء متابعتنا لدراستنا، أنواعاً أخرى من الكربوكاتيونات إلى سلاسل ترتيباتنا، ونتفحص أنواعاً أخرى من التفاعلات التي يمكن أن تتكون بوساطتها هذه الكربوكاتيونات.

لنرَ الآن كيف يمكن أن يفسَّر ترتيب الاستقرار هذا.

20.5 استقرار الكربوكاتيونات. احتضان الشحنة. الأفعال القطبية

Stabilization of carbocations. Accommodation of charge. Polar effects

إن الخاصة المميزة للكربوكاتيون بالتعريف هي وجود كربون معوز الكترونياً (ناقص الالكترونات)، وبالتالي وجود شحنة موجبة. يعين الاستقرار النسبي للكربوكاتيونات، بشكل رئيس، بمقدار احتضانها الجيد لتلك الشحنة.

وطبقاً لقوانين الكهرباء الساكنة، «**يزداد استقرار منظومة مشحونة، بمقدار تبعثر (توزع) تلك الشحنة**». وهكذا فإن أي عامل يحاول بعثرة الشحنة الموجبة للكربون المعوز الكترونياً، ويوزعها على القسم الباقي من الأيون، يجب أن يثبت الكربوكاتيون.

لنفترض مبادلاً G مرتبطاً بالكربون المعوز الكترونياً، في مكان ذرة هيدروجين. يمكن أن يكون G، بالمقارنة مع الهيدروجين، إما مانحاً أو ساحباً للالكترونات. يسمى مثل هذا التأثير على متاحية الالكترونات عند مركز التفاعل **بالفعل القطبي**.

استقرار الكربوكاتيون

G ساحب للالكترونات:
يكثف الشحنة،
كاتيون غير مستقر

G مانح للالكترونات:
يشتت الشحنة،
كاتيون مستقر

يميل المبادل المانح للالكترونات إلى تخفيض الشحنة الموجبة للكربون المعوز الكترونياً، ويغدو المبادل ذاته، بهذا الفعل، موجباً بعض الشيء. ويشتت توزيع الشحنة هذا، الكربوكاتيون.

ويميل المبادل الساحب للالكترونات إلى زيادة كثافة الشحنة الموجبة على الكربون المعوز الكترونياً، وعليه فهو يجعل الكربوكاتيون أقل استقراراً.

إن ترتيب استقرار الكربوكاتيونات، الذي رأيناه للتو، هو كما يلي:

استقرار الكربوكاتيونات $\quad °3 > °2 > °1 > CH_3^+$

بالتعريف، فإن الفرق بين استقرار كاتيونات أولية، ثانوية، وثالثية، هو الفرق بعدد زمر الألكيل المرتبطة بالكربون المعوز الكترونياً. وهكذا فإنه كلما كان عدد زمر الألكيل أكبر، كلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً.

كاتيون ثالثي — كاتيون ثانوي — كاتيون أولي — كاتيون المتيل

منح الكترون: يشتت الشحنة، يثبت الأيون

إذا انطبقت تعميماتنا حول تبعثر الشحنة، فإن زمر الألكيل يجب أن تكون مانحة للالكترونات هنا.

هل ما نتوقعه من زمر الألكيل هو أن تكون مانحة للالكترونات؟ اقترح إنغولد (الفقرة 11.5) أن زمر الألكيل، التي تفتقر إلى نزعات قطبية قوية، تستطيع القيام بما تتطلبه منها الزمر الأخرى في الجزيء، بشكل جيد.

ثمة دلائل متزايدة أن الأمر هو كذلك وهي أن زمر الألكيل تميل غالباً، إلى تثبيت الكاتيونات والأنيونات كليهما، مبدية تحريراً الكترونياً أو سحباً الكترونياً عند الحاجة. ففي كربوكاتيون يمتلك الكربون المعوز للالكترونات (حاجة ماسة للالكترونات) مثله في ذلك مثل عنصر مختلف، شديد الكهرسلبية ويحرض زمر الألكيل لتحرير الالكترونات لسد تلك الحاجة.

والآن كيف يمكن أن يمارس مبادل فعله القطبي؟ بالرغم من ضخامة العمل الذي أنجز ـ وما زال ينجز ـ بهذا الشأن، ليس هنالك اتفاق عام حول هذه المسألة، ما عدا أن عاملين اثنين، على الأقل، يجب اعتمادهما في هذا العمل. سوف نأخذ في الحسبان السحب الالكتروني والمنح الالكتروني الناتجين عن فعل عاملين هما: التأثير التحريضي والتأثير الطنيني.

يتعلق **التأثير التحريضي** بالميل الذاتي للمبادل، لدفع أو سحب الالكترونات أي يتعلق بكهرسلبيته، ويقوم التأثير التحريضي بفعله إما عبر السلسلة الجزيئية أو عبر الفراغ. ويضعف التأثير تدريجياً بازدياد المسافة من المبادل. تكون أغلبية العناصر التي تحل محل الهيدروجين في جزيء عضوي، أكثر كهرسلبية من الهيدروجين، وهكذا تمارس أغلبية المبادلات تأثيراً تحريضياً ساحباً للالكترونات، ونذكر على سبيل المثال: –F، –Cl، –Br، –I، –OH، $-NH_2$، $-NO_2$.

يتضمن **التأثير الطنيني** عدم توضع الالكترونات وبخاصة الالكترونات π. إنه يتعلق بتراكب مدارات معينة، وهكذا، فهو يعمل عندما يكون المبادل متوضعاً بطرائق معينة بالنسبة للمركز المشحون. وبسبب طبيعته الخاصة، كما سنرى (الفقرة 14.11)، يكون التأثير الطنيني، عامل استقرار، وهكذا فهو يزيد السحب الالكتروني من المراكز المشحونة سلباً، ويزيد المنح الالكتروني إلى المراكز المشحونة إيجاباً.

إن طبيعة المنح الالكتروني لزمر الألكيل ليست واضحة. ربما تكون تأثيراً تحريضياً، وربما يمكنها أن تكون تأثيراً طنينياً (فرط ترافق، الفقرة 14.11)، بحيث تتوافر الالكترونات من تراكب رابطة σ مع مدار p شاغر لكربون معوز الكترونياً. يمكن أن تكون طبيعة المنح الالكتروني مزيجاً من التأثيرين. عندما نشير في هذا الكتاب إلى التأثير التحريضي لزمر الألكيل، فإنه يجب أن يكون مفهوماً أن الأمر يتضمن فرط الترافق.

ومهما يكن الشكل الذي يظهر به التأثير القطبي لزمر الألكيل، فإنه ليس تأثيراً قوياً، كما هو الحال في مثل هذه التأثيرات. وإنها الاختلافات التي يجب أن نحفظها، أكثر ما يمكن، في أذهاننا لدى التعامل مع كيمياء متنوعة للكربوكاتيونات.

21.5 التفاعل S_N1: التفاعلية. سهولة تكون الكربوكاتيونات

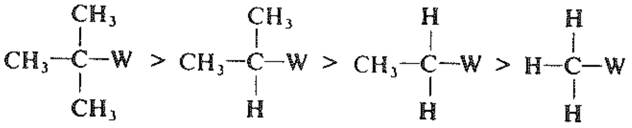
The S_N1 reaction: reactivity. Ease of formation of carbocations

مرة أخرى، لنعد إلى التبادل النوكليوفيلي، والى مسألة، كيف تؤثر زمر الألكيل على التفاعلية. رأينا سابقاً (الفقرة 14.5) أن التفاعلية تتناقص وفق الترتيب CH_3W، °1، °2، °3، كما أعلن من قبل هيوغ وإنغولد (الفقرة 11.5). والآن ما هي الحقائق من منظور النصف الآخر لنظريتهم المزدوجة؟ هل تتغير التفاعلية لتفاعل S_N1 بنفس الترتيب ولكن في الاتجاه المعاكس؟

حصلنا على النتائج التالية، في ظل الشروط التي تشجع S_N1 بشدة:

الاستبدال S_N1: التفاعلية النسبية

$$R{-}W + CF_3COOH \longrightarrow R{-}OCOCF_3 + H{-}W$$



	ثالثي البوتيل	ايزو البروبيل	الإتيل	المتيل
السرعة النسبية (S_N1)	$> 10^6$	1.0	$< 10^{-4}$	$< 10^{-5}$

وهكذا أُثبت ترتيب التفاعلية المفترض. وكذلك افتُرض ـ لاحظ الازدياد الحاد في المنحني الموافق لتفاعل S_N1 (الشكل 1.5) ـ أن الفروقات في التفاعلية أكثر شدة من تلك التي وجدت في حالة التفاعل S_N2.

تكون الركائز الثالثية، وفق S_N1، أكثر تفاعلية بمليون مرة من الركائز الثانوية، والتي تكون بدورها أكثر تفاعلية بعشرة آلاف مرة على الأقل ـ وربما أكثر بمليون مرة ـ من الركائز الأولية.

وحتى هذه الفروقات، يعتقد أنها أدنى من هذه التقديرات. إذ تكون تفاعليات الركائز الأولية والركائز المتيلية أقل كثيراً جداً من الحد الأعلى للقيم المشار إليها، وحتى السرع الصغيرة المقاسة لها، يحتمل ألا تكون في جزء كبير منها وفق التفاعل S_N1، بل وفق التفاعل S_N2 الذي يجري في مذيب يقوم بدور النوكليوفيل (الفقرة 9.7).

إذن تتبع تفاعلية الركائز في التفاعل S_N1 الترتيب:

التفاعلية في تفاعل S_N1 $\qquad$ $°3 > °2 > °1 > CH_3W$

والآن نعلم أن الخطوة المعينة للسرعة في تفاعل S_N1 هي خطوة تكوّن الكربوكاتيون، وهذا يعني أن الركيزة التي تكون الكربوكاتيون أسرع من الأخرى، هي التي تتفاعل وفق S_N1 بشكل أسرع. وهكذا يقودنا ترتيب التفاعلية هذا مباشرة إلى الترتيب الذي يبين النسبية لتكون الكربوكاتيونات:

سرعة تكوّن الكربوكاتيونات $\qquad$ $°3 > °2 > °1 > CH_3^+$

ولدى قيامنا بترتيب الكربوكاتيونات وفق سرع تكوّنها، نجد أنفسنا قد رتبناها وفق استقرارها، فكلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً، كلما كان تكوّنه أسرع.

يحتمل أن يكون هذا التعميم، حول البنية والتفاعلية، الأكثر فائدة في هذا الكتاب وعموماً في الكيمياء العضوية. تتشكل الكربوكاتيونات من العديد من المركبات، غير هاليدات الألكيل، وبتفاعلات تختلف تماماً عن الاستبدال النوكليوفيلي. ولا يزال استقرار الكربوكاتيون في جميع التفاعلات التي تتشكل فيها الكربوكاتيونات يلعب دوراً رائداً في التحكم في التفاعلية والتوجيه.

كيف نستطيع أن نعلل حقيقة كون سرعة تكون الكربوكاتيون متعلقة باستقرارها؟ وكما هو دائماً، للإجابة على سؤال كهذا، يجب علينا أخذ تفاعل نوعي وليكن مثلاً تفاعل S_N1، ثم مقارنة بنية المتفاعلات مع بنية الحالة الانتقالية.

يتكون الكربوكاتيون، في تفاعل S_N1 لهاليد ألكيل، بتحلل لامتجانس للجزيء الركيزة، أي بكسر الرابطة كربون ـــ هالوجين. في المتفاعلات، يوجد شفع الكتروني مشترك به بين الكربون والهالوجين، وتكون الذرتان معتدلتين، ما عدا

بعض القطبية الضئيلة. في المنتجات، يكون الهالوجين قد أخذ الشفع الالكتروني بعيداً، تاركـاً الكربـون مـع سداسيته، فقط فيحمل الهالوجين شحنة سالبة كاملة، ويحمل الكربوكاتيون شحنة موجبة كاملة مركزة على الكربون.

أما فـي الحالـة الانتقاليـة فيجـب أن تكـون الرابطـة C–X مكسـورة جزئيـاً، ويكـون الهـالوجين قـد سـحب الشـفع الالكتروني، جزئياً، بعيداً عن الكربون. ويكون الهالوجين قـد اكتسـب الشـحنة السـالبة جزئيـاً، والتـي سـيحملها أيـون الهاليد. والأكثر أهمية هو كون الكربون قد اكتسب جزئياً الشحنة الموجبة التي سيحملها الكربوكاتيون.

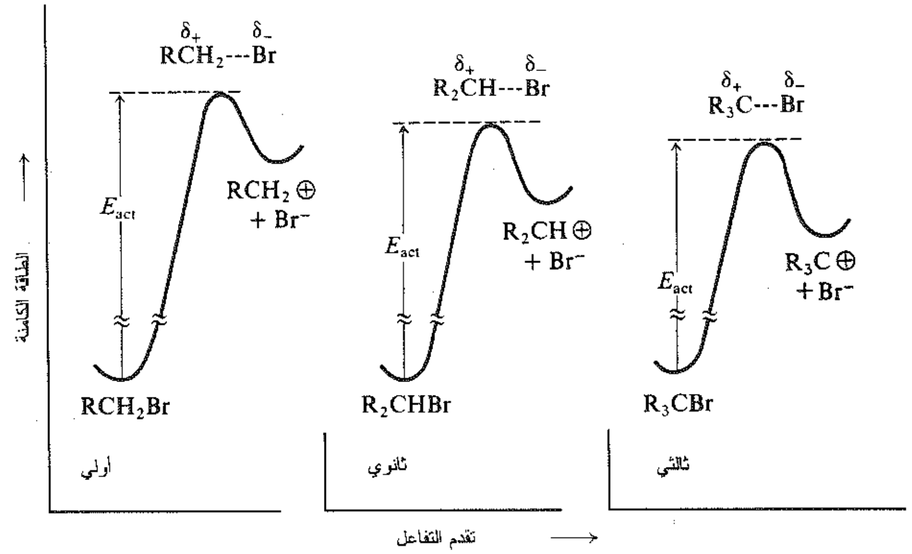
$$R{:}X \longrightarrow \left[\overset{\delta_+}{R}\text{----}\overset{\delta_-}{:X}\right] \longrightarrow R^+ + :X^-$$

المتفاعل — الحالة الانتقالية — المنتجات

R يملك شحنة جزئية موجبة — R يملك شحنة كلية موجبة

تميل الزمر المانحة للالكترونات إلى بعثرة الشحنة الموجبة الجزئية ($\delta+$) التي تتطور على الكربون، وهي تثبت بهذا الأسلوب، الحالة الانتقالية. يخفض تثبيت الحالة الانتقالية قيمة (E_{act}) ويسمح بتفاعل أسرع (انظر الشكل 10.5).

وهكذا تملك زمرة الألكيل إلى المدى الذي تكون فيه الرابطة C–X قد كسرت، سمة الكربوكاتيون الذي ستكونه. فالعامل ذاته أي المنح الالكتروني الذي يثبت الكربوكاتيون، يثبت كذلك بداية الكربوكاتيون في الحالة الانتقالية.



الشكل 10.5 : البنية الجزيئية والتفاعلية: استقرار الحالة الانتقالية يوازي استقرار الكربوكاتيون: الكربوكاتيون الأكثر استقراراً يكون أسرع تشكلاً (رتبت المخططات بجانب بعضها لتسهيل المقارنة).

في عام 1979 قدم أرنيت من جامعة ديوك وشلاير من جامعة إيرلانغن ـ نورنبرغ مساهمة فوق عادية تؤكد صحة نظرية الكربوكاتيون في الكيمياء العضوية. قاما بمقارنة قيم E_{act} لتفاعلات S_N1 مع حرارات التأين في محـاليل شـديدة الحموضة، وذلك لصنف من الركائز ذات التنوع الواسع في البنية، وقد وجدا أن سرعة تكـون الكربوكاتيونـات تتوقـف كمياً على استقرار الكربوكاتيون. ووجدا أنه بمقدار ما يكـون الكربوكـاتيون أكثر استقراراً بمقـدار مـا يكـون تكونـه أسرع.

وطالما أننا نصادف تفاعلات أخرى تتكون فيها الكربوكاتيونات، فعلينا أن نتفحص بنية الحالة الانتقالية، من أجل كل تفاعل من هذه التفاعلات. وسوف نجد، من أجل أغلبها، إن لم يكن جميعها، أن الحالة الانتقالية تختلف عن المتفاعلات، بشكل رئيس، بكونها تشبه المنتجات. تكون سمة الكربوكاتيون في الحالة الانتقالية، العامل الأكثر تأثيراً على E_{act}، وعليه، فكلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً، كلما كانت الحالة الانتقالية المؤدية إلى تكونه أكثر استقراراً، وكلما كانت بالتالي سرعة تشكل الكربوكاتيون أكبر.

إلا أن الذي تعلمناه هنا، سوف يطبق بأسلوب أكثر شمولية. سوف نعود مراراً وتكراراً إلى العلاقة بين الأفعال القطبية وتبعثر الشحنة، وبين تبعثر الشحنة والاستقرار. وسوف نجد أن هذه العلاقات ستساعدنا في فهم، ليس فقط تفاعلات الكربوكاتيون ومن أنواع عديدة، بل جميع التفاعلات التي تتطور فيها شحنة ـ موجبة كانت أم سالبة ـ أو تختفي. وسوف تتضمن هذه تفاعلات تختلف، كما يبدو، عن التبادل S_N1، مثل نزع الماء من اغوال والإضافة إلى الألكنات، والاستبدال العطري ـ الالكتروفيلي والنوكليوفيلي، كلاهما ـ والخواص الجوهرية للحموضة والأساسية.

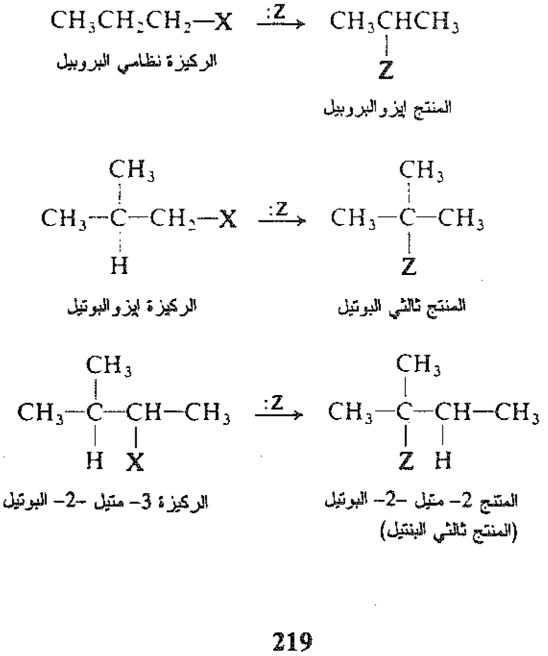
إذن تتعلق الاختلافات في التفاعلية وفق S_N1 بالاختلافات في الاستقرار بين مختلف صنوف الكربوكاتيونات. وسوف نرى في الفقرة التالية، أن الاختلافات ذاتها في الاستقرار تؤدي إلى سلوك أكثر من مدهش من جانب الكربوكاتيونات.

مسألة 7.5 إن هاليدات نيو البنتيل شهيرة ببطئها في الاستبدال النوكليوفيلي، مهما كانت الشروط التفاعلية. كيف يمكنك تفسير ذلك؟

22.5 إعادة ترتيب الكربوكاتيونات Rearrangement of carbocations

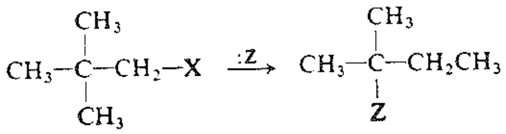
تحدثنا سابقاً عن نموذج من السلوك هو الذي قاد إلى تطور نظرية الكربوكاتيون. والسمة الأكثر إدهاشاً لهذا النموذج هو حدوث إعادات الترتيب.

وعلى سبيل المثال، يلاحظ بعض الأحيان، في التبادل النوكليوفيلي، أن محمل الزمرة Z تغدو مرتبطة بذرة كربون مختلفة عن تلك التي كانت تحمل، في الأصل، الزمرة المغادرة X. وإليكم مثالاً عن ذلك:

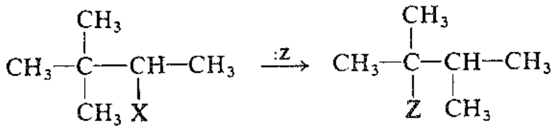


نرى في كل من هذه الحالات أنه لاحتضان Z في الموقع الجديد، يجب حدوث إعادة ترتيب لـذرات الهيدروجين في الركيزة. يتطلب تحول زمرة نظامي بروبيل إلى زمرة إيزو بروبيل، مثلاً، نزع هيدروجين واحد من C-2، ثم ارتباط هيدروجين واحد بـ C-1.

يوجد بعض الأحيان إعادة ترتيب للهيكل الكربوني.



الركيزة نيو البنتيل — المنتج ثالثي البنتيل



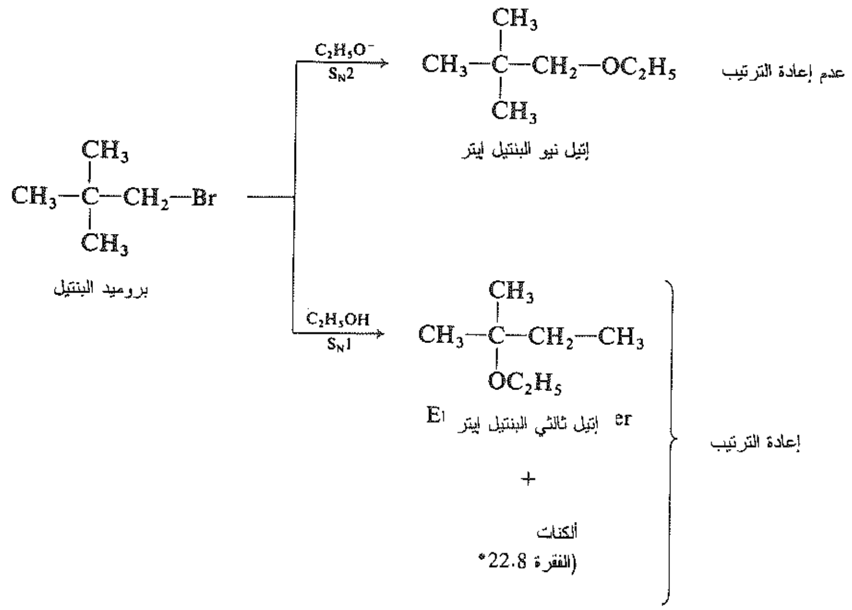
الركيزة 3،3- ثنائي متيل -2- البوتيل — المنتج 3،2- ثنائي متيل -2- البوتيل

لوحظت كذلك إعادات ترتيب في تفاعلات من أنواع مختلفة تماماً مثل تفاعلات الحذف والإضافة، وإعادات الترتيب هذه هي من ذات النموذج السابق. وقد اقتضى التشابه في السلوك تشابهاً في الآلية. ومهما يكن من اختلاف في الآليات، فلها جميعاً سمة مشتركة وهي أنه يتكون، في بعض المراحل، المركب المتوسط نفسه، وهو الذي يعاني إعادة الترتيب الفعلية. وهذا المركب المتوسط هو كما اقترح ميرفن عام 1922 بوضوح، الكربوكاتيون.

والآن من بين الآليتين المقترحتين للاستبدال النوكليوفيلي، افترض أن الآلية S_N1 فقط، تشتمل مركباً متوسطاً هو الكربوكاتيون، ولذلك فنحن نتوقع أن تترافق تفاعلات S_N1 فقط، بإعادات الترتيب المميزة هذه، وبالمقابل لا تقدم الخطوة الوحيدة المفترضة لتفاعل S_N2، فرصة إعادات ترتيب كهذه.

تأكد هذا التوقع بالتجربة، كما يوضح المثال التالي. تكون ركائز نيو البنتيل ميالة بطبيعتها، بشكل خاص، لإعادة الترتيب إلى منتجات ثالثي البنتيل. بوجود النوكليوفيل ($C_2H_5O^-$) القوي، يتبع كلوريد النيو بنتيل تفاعلاً بطيئاً من المرتبة الثانية، مؤدياً إلى منتج دون حدوث إعادة ترتيب، هو إيتيل نيو بنتيل الإيتر. وفي محلول النوكليوفيل الضعيف، الإيتانول C_2H_5OH، يتبع تفاعلاً بطيئاً من المرتبة الأولى، مؤدياً إلى إتيل ثالثي بنتيل الإيتر (ومنتجات إعادة ترتيب أخرى).

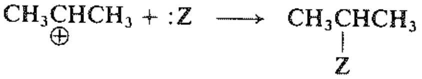
إن حدوث إعادة الترتيب أو عدم حدوثها، اختلاف مذهل، فهو يقدّم دليلاً آخر على وجود آليتين للاستبدال النوكليوفيلي. أضف إلى ذلك أن إعادة الترتيب تقدم دعماً قوياً للشكل الخاص المعتمد للآلية S_N1 والمتضمن تشكل كربوكاتيونات متوسطة، ويتلخص هذا الدعم بربط هذه الآلية بآليات الأنواع الأخرى من التفاعلات التي لوحظت فيها إعادات ترتيب. إن الربط بين إعادة الترتيب والكاتيونات بوصفها مركبات متوسطة، قوي لدرجة أنه، في غياب معلومات أخرى حول مثال معين عن الاستبدال النوكليوفيلي، فإن إعادة الترتيب تؤخذ عموماً برهاناً على أن التفاعل يجري وفق S_N1.



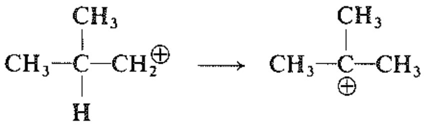
استناداً إلى هذه القاعدة، يمكننا إذن تفسير المنتجات الملحوظة بالأسلوب التالي: تؤدي ركيزة، نظامي البروبيل مثلاً، إلى كاتيون نظامي البروبيل، وهذا يعيد ترتيب نفسه إلى كاتيون إيزو البروبيل، الذي يرتبط بالنوكليوفيل معطياً منتجاً إيزوبروبيلياً.

$$CH_3CH_2CH_2{-}X \longrightarrow CH_3CH_2CH_2^{\oplus} + :X^-$$

$$\underset{\text{كاتيون }1°}{CH_3CH_2CH_2^{\oplus}} \longrightarrow \underset{\text{كاتيون }2°}{CH_3\underset{\oplus}{C}HCH_3} \qquad \text{إعادة ترتيب}$$

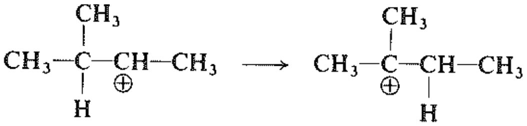


وبنفس الأسلوب يعاد ترتيب كاتيون إيزو البوتيل إلى كاتيون ثالثي البوتيل.



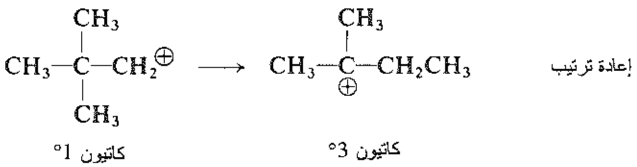
كاتيون 1°   كاتيون 3°   إعادة ترتيب

ويعاد ترتيب كاتيون 3–متيل–2–البوتيل إلى كاتيون 2–متيل–2–البوتيل.

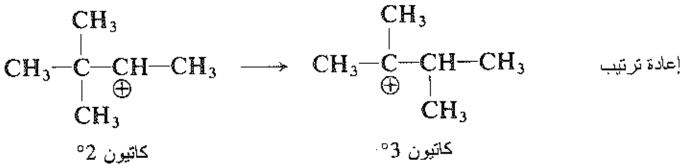


كاتيون 2°   كاتيون 3°   إعادة ترتيب

ويعاد ترتيب كاتيون نيو البنتيل إلى كاتيون ثالثي البنتيل.

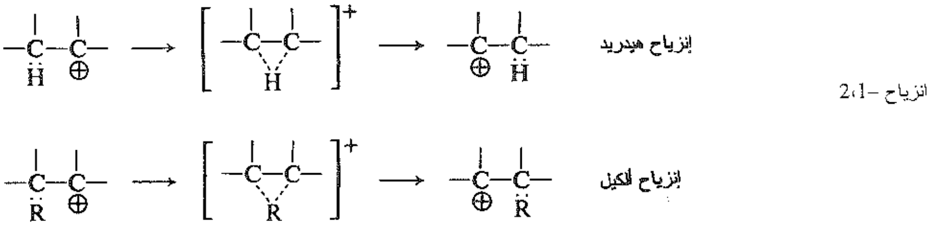


ويعيد كاتيون 3،3–ثنائي متيل–2–البوتيل ترتيب نفسه إلى كاتيون 2،3–ثنائي متيل–2–البوتيل.



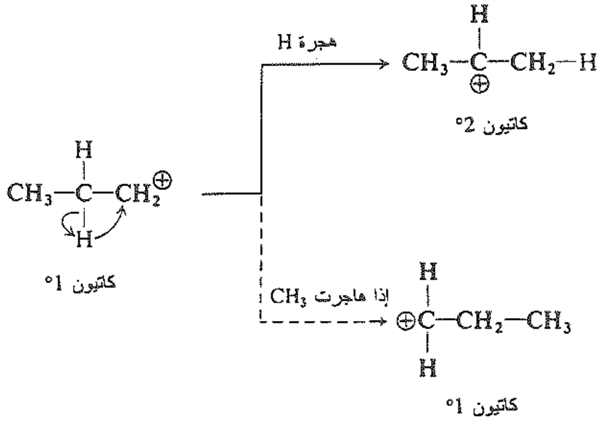
وهكذا نرى أنه في كل حالة تحدث إعادة ترتيب بطريقة يتحول فيها الكربوكاتيون الأقل استقراراً إلى آخر أكثر استقراراً. فتتحول الأولية إلى ثانوية، أوالأولية إلى ثالثية، أو الثانوية إلى ثالثية.

كيف تحدث إعادة الترتيب هذه؟ تصور وايتمور من جامعة بنسلفانيا أن إعادة الترتيب تحدث بالأسلوب التالي: تهاجر ذرة هيدروجين أو زمرة ألكيل مع شفع من الالكترونات من كربون مجاور إلى الكربون الحامل للشحنة الموجبة. فيكتسب الكربون الفاقد للزمرة المهاجرة الشحنة الموجبة. تسمى هجرة هيدروجين مع الشفع الالكتروني **بالانزياح الهيدريدي**، وتسمى هجرة زمرة ألكيل **بالانزياح الألكيلي**. وفيما يلي مثالان على أغلب أنواع إعادة الترتيب شيوعاً، وهو الانزياح –1،2. وفي إعادات الترتيب هذه تنتقل الزمرة المهاجرة من ذرة إلى الذرة التي تجاورها مباشرة.

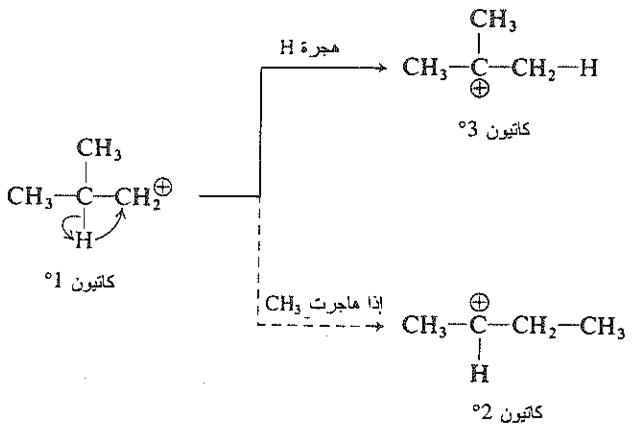


يمكن أن نعلل حدوث إعادات ترتيب في تفاعلات S_N1 بالأسلوب التالي: يتكون الكربوكاتيون من فقدان زمرة مغادرة من الركيزة. إذا استطاع انزياح–1،2 لهيدروجين أو ألكيل أن يكوّن كربوكاتيوناً أكثر استقراراً، عندئذ تحدث مثل إعادة الترتيب هذه. ويرتبط الكربوكاتيون الجديد مع النوكليوفيل مؤدياً إلى منتج الاستبدال.

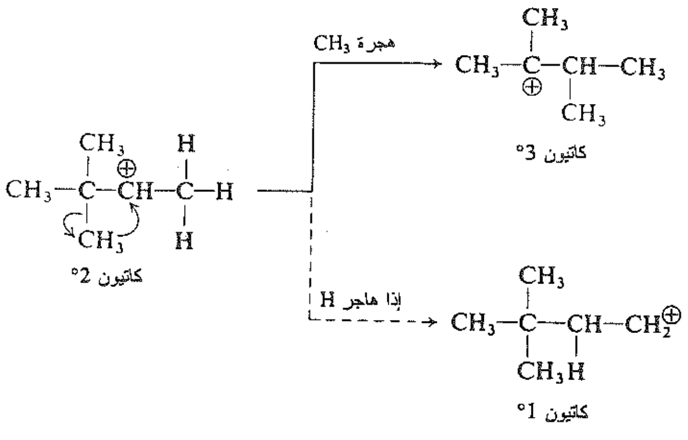
ففي حالة كاتيون نظامي البروبيل مثلاً، يؤدي انزياح هيدروجين إلى كاتيون إيزو البروبيل الأكثر استقراراً، بينما تؤدي هجرة زمرة متيل ببساطة إلى كاتيون نظامي بروبيل مختلف.



وفي حالة كاتيون إيزو البوتيل يؤدي انزياح هيدروجين إلى تشكل كـاتيون ثـالثي، وعليـه فإنـه يفضـل علـى انزيـاح المتيل الذي يؤدي إلى كاتيون ثانوي فقط.



ومن ناحية أخرى في حالة كاتيون 3،3-ثنائي متيل-2-البوتيل، يؤدي انزياح متيل إلى كاتيون ثالثي، وهذه هي إعادة الترتيب التي تحدث هنا.



يمكننا أن نتصور إعادة الترتيب بوصفها تفاعل حمض ـ أساس، داخل الجزيء، يأخذ فيه، كالمعتاد، الحمض الأقوى الأساس. والأساس هنا هو الزمرة المهاجرة مع الكترونيها (هيدريد أو ألكيل). ويتنافس في هذا حمضان من حموض لويس هما: ذرتا الكربون الناقصتا الالكترونات في الكربوكاتيونين المتغيرين. فمثلاً، في إعادة الترتيب نظامي بروبيل-إيزو بروبيل، تكون C-1 أكثر نقصاً بالالكترونات، وعليه فهي الحمض الأقوى، وترتبط في النهاية الأساس.

وكما اختبرت حقيقة الكربوكاتيونات، فقد اختبرت كذلك حقيقة إعادة ترتيبها. لوحظ أن الكربوكاتيونات المحضرة تحت شروط الحموضة القوية لأولاه Olah والمدروسة بالطرائق الطيفية، تعاني إعادة ترتيب، وقد قيست سرع بعض إعادات الترتيب"، وقدرت قيم E_{act}. إذا أضيف الماء فإنه يرتبط مع الكاتيون المعاد ترتيبه، ويظهر بالموضع الجديد من الجزيء.

مرة أخرى هنا، نحن معنيون بالخطوات المفصّلة للعملية المقترحة من أجل S_N1، وهذه المرة بوجود إعادة ترتيب. يتكون أولاً كربوكاتيون، بعدئذ يعاد ترتيبه إلى كاتيون جديد، وأخيراً يرتبط هذا الكاتيون الجديد مع النوكليوفيل.

مع معرفتنا المحدودة بالكربوكاتيون، فقد صادفنا اثنين من تفاعلاته. يمكن لكربوكاتيون أن:

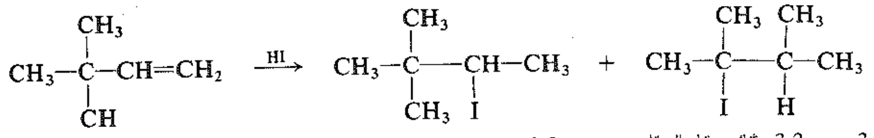
(أ) يرتبط مع نوكليوفيل.

(ب) يعاد ترتيبه إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً.

ستنمو هذه القائمة بسرعة.

في إعادة الترتيب، كما في كل تفاعل آخر للكربوكاتيون، تكسب ذرة الكربون المعوزة الكترونياً شفعاً الكترونياً، هذه المرة على حساب ذرة الكربون المجاورة التي تستطيع احتضان الشحنة الموجبة بشكل أفضل.

مسألة 8.5 عندما عولج الألكن 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن بيوديد الهيدروجين، حصلنا على مزيج من المنتجات:



3،3- ثنائي متيل -1- البوتن   1،3-يودو-2،2- ثنائي متيل البوتان   3-يودو-2،3- ثنائي متيل البوتان

ماذا يقترح عليك تكوّن المنتج الثاني؟ اقترح آلية ممكنة لهذا التفاعل، الذي هو مثال للإضافة الالكتروفيلية، والتفاعل الأكثر تمييزاً للألكنات. تأكد من إجابتك في الفقرتين 9.9 و 10.9.

سننظر في الفصل السابع إلى نوع آخر من التفاعل S_N1، ثم نتفحص العامل الذي يجعله ممكناً كلياً: المذيب. أما الآن، فلنعد إلى حيث بدأنا، إلى التنافس بين S_N1 و S_N2.

23.5 S_N2 مقابل S_N1 S_N2 *vs.* S_N1

وصفنا فيما مضى آليتين للتبادل النوكليوفيلي: الآلية S_N2، والتي تتميز:

(أ) بحركية من المرتبة الثانية.

(ب) بانقلاب تام للفراغية الكيميائية

(جـ) بغياب إعادة الترتيب

(د) بترتيب للتفاعلية هو $CH_3W > 1° > 2° > 3°$

والآلية S_N1 التي تتميز:

(أ) بحركية من المرتبة الأولى

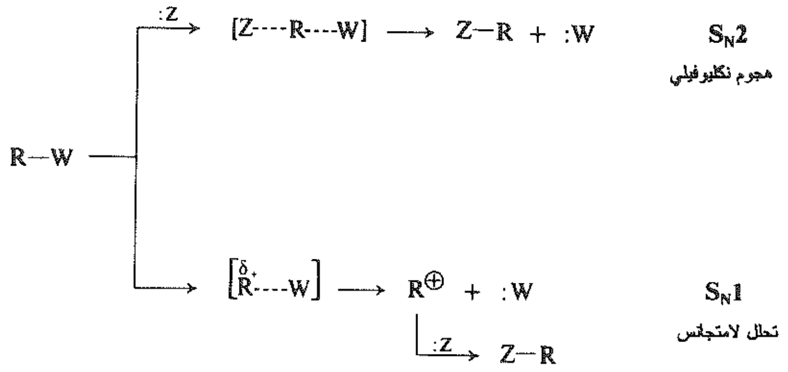
(ب) برسمزة

(جـ) بوجود إعادة ترتيب

(د) بترتيب للتفاعلية هو $3° > 2° > 1° > CH_3W$

ناقشنا هاتين الآليتين منفصلتين عن بعضهما، ما عدا المناقشة المختصرة الواردة في الفقرة 11.5. ولنعد الآن إلى العلاقة بين الآليتين. فمن أجل ركيزة معينة وفي شروط معطاة، أي الآليتين سيتبعها التفاعل؟ وماذا نستطيع أن نفعل، إن أمكن، لتوجيه تفاعل نحو إحداهما أو نحو الأخرى؟

للإجابة عن هذه الأسئلة، لندرس فقط ما يمكن أن يحدث لجزيء الركيزة. يمكنه أن يعاني هجوماً نوكليوفيلياً من الجهة الخلفية، أو أن يعاني تحللاً لامتجانساً مكوناً كربوكاتيوناً. والعملية التي تحدث بشكل أسرع، تعين الآلية المسيطرة. (تذكر أن التحلل اللامتجانس هو الخطوة الأولى والمعينة للسرعة وفق الآلية S_N1).



مرة أخرى، يجب علينا أن نعود إلى موضوع السرع النسبية لتفاعلات متنافسة.

لنتفحص كل مكون من المنظومة التفاعلية، ثم لنرَ التأثير الذي يمارس على هذا التنافس بين الهجوم النوكليوفيلي والتحلل اللامتجانس.

لنبدأ **بالركيزة**، المكونة من قسمين: زمرة الألكيل والزمرة المغادرة. وبالطبع، فإن طبيعة الزمرة المغادرة، أمر حيوي بالنسبة لحدوث الاستبدال، ومهما يكن نوع العملية التي تحدث، هجوماً نوكليوفيلياً كانت أم تحللاً لامتجانساً، فإن الرابطة مع الزمرة المغادرة ستنكسر، وكلما كان كسر الرابطة أسرع، أي كلما كانت الزمرة المغادرة أكثر جودة، كلما كان التفاعل أسرع حدوثاً. وهكذا تسرّع الزمرة الجيدة الرحيل، التفاعل وفق الآليتين كلتيهما وكما يحدث فعلاً، فهي تسرّع الاثنتين بالدرجة نفسها. وبالمحصلة يكون لطبيعة الزمرة المغادرة تأثير صغير بما يخص أياً من الآليتين تكون مسيطرة S_N2 أو S_N1.

وعلى العكس، فإن طبيعة زمرة الألكيل (R) في الركيزة، تمارس تأثيراً عميقاً على أي من الآليتين يجري وفقها التفاعل. يوجد في الزمرة (R) عاملان بنيويان فاعلان هما المنع الفراغي الذي يعين سهولة الهجوم من الجهة الخلفية، والقدرة على احتضان الشحنة الموجبة، التي تعين بدرجة كبيرة سهولة التحلل اللامتجانس. وكلما تقدمنا على طول

السلسلة CH_3، 1°، 2°، 3°، تغدو الزمرة (R) بـالتعريف أكثر تفرعـاً. أي أن هنـالك تزايـداً فـي عـدد المبـادلات علـى الكربون، وهي مبادلات كبيرة الحجم ومانحة للالكترونات. يزداد المنع الفراغي، ويغدو الهجوم مـن الجهـة الخلفيـة أكثر صعوبة، وعليه فهو يغدو أكثر بطأً.وتزداد في الوقت نفسه قابلية احتضـان الشـحنة الموجبـة، وهكـذا فـإن التحلـل اللامتجانس يغدو أكثر سهولة وبالتالي أكثر سرعة.

$$RX = \underset{\xrightarrow{\text{تزايد } S_N1}}{\overset{\xleftarrow{\text{تزايد } S_N2}}{CH_3X \quad 1^\circ \quad 2^\circ \quad 3^\circ}}$$

S_N2 *vs.* S_N1

وبالنتيجة يكون لدينا النموذج الذي صادفناه قبلاً: اسـتعداد المتيـل والركـائز الأولية لاتبـاع الآليـة S_N2، واسـتعداد الركائز الثالثية لاتباع الآلية S_N1. أما الركائز الثانوية فلديها ميل لسلوك متوسط، وهو مزيج من الآليتين، أو كما سـنرى في الفصل السابع، ربما آلية تجمع خواص الآليتين S_N2 و S_N1 معاً.

وبالرغم من استعداد ركيزة معينة لاتباع آلية معينة، فإنه يبقـى بإمكاننـا التحكـم بمسـار التفـاعل لدرجـة محسوسـة باختيار الشروط التجريبية المناسبة. ولكي نرى كيف يتم هذا، علينا تفحص المكونات الأخرى للمنظومة التفاعلية.

لنعد إذن إلى النوكليوفيل. إن الاختلاف الأساسي بين الآليتين S_N2 و S_N1 هو مسألة متى يشارك النوكليوفيـل. إنـه يشارك في الخطوة المعينة لسرعة S_N2، ولكنه يشارك بعد الخطوة المعينة لسرعة S_N1. يؤدي هذا الفرق فـي التوقيـت، مباشرة، إلى عاملين يساعدان في تعيين الآلية المتبعة، وهي تركيز النوكليوفيل وطبيعته.

تتعلق سرعة التفاعل S_N2 بتركيز النوكليوفيل، [:Z]، الذي هو، كما رأينا في الفقرة 12.5، من المرتبة الثانية.

$$S_N2 \qquad \qquad \text{السرعة} = k[\text{:Z}][\text{RW}]$$

بينما تكون سرعة التفاعل S_N1، مستقلة عن تركيز النوكليوفيل [:Z]، وهو من المرتبة الأولى (الفقرة 15.5).

$$S_N1 \qquad \qquad \text{السرعة} = k[\text{RW}]$$

إذن فإن زيادة [:Z] تسرِّع التفاعل من المرتبة الثانية، إلا أنها لا تؤثر في التفاعل S_N1، فيزداد الجزء الخاص بالتفاعل S_N2. ويبطئ النقصان في [:Z] التفاعل من المرتبة الثانية، إلا أنه لا يؤثر في التفاعل من المرتبـة الأولـى، فينقـص الجـزء الخاص بالتفاعل S_N2. وتكون المحصلة، إذا كـانت الأمـور الأخرى متسـاوية أن تركـيز النوكليوفيـل المرتفـع يجعـل التفاعل وفق S_N2 مفضلاً، أما تركيز النوكليوفيل المنخفض فيجعل التفاعل S_N1 مفضلاً.

مسألة 9.5 يتفاعل بروميد إيزو البروبيل مـع شـاردة الهيدروكسـيد فـي الإيتـانول 80% وفـي الدرجـة 55°س وفقـاً للعلاقة الحركية التالية، حيث يعبّر عن السرعة بالجزيئات في الليتر في ثانية:

$$\text{السرعة} = 4.7 \times 10^{-5}[\text{RX}][\text{OH}^-] + 0.24 \times 10^{-5}[\text{RX}]$$

ما هي النسبة المئوية لبروميد إيزو البروبيل المتفاعلة وفق الآلية S_N2، عندما يكون $[OH^-]$: (أ) 0.001 مولي، (ب) 0.01 مولي، (جـ) 0.1 مولي، (د) 1.0 مولي، (هـ) 5.0 مولي؟

وبالطريقة نفسها تتعلق سرعة S_N2 بطبيعة النوكليوفيل: يهاجم النوكليوفيل الأقوى، الركيزة بسرعة أكبر. بينما تكون سرعة S_N1 مستقلة عن طبيعة النوكليوفيل، وعلى النوكليوفيل (سواء كان قوياً أو ضعيفاً) أن ينتظر حتى تكوّن الكربوكاتيون. وتكون المحصلة، إذا كانت الأمور الأخرى متساوية، أن يجعل النوكليوفيل القوي التفاعل S_N2 مفضلاً، بينما يجعل النوكليوفيل الضعيف التفاعل S_N1 مفضلاً.

لقد رأينا إيضاحاً لهذا التأثير في الفقرة (22.5). إذ تفاعل بروميد نيو البنتيل مع نوكليوفيل قوي مثل الإيتوكسيد مؤدياً إلى منتج غير معاد ترتيبه هو إتيل نيو بنتيل الإيتر، ومن الواضح أن هذا التفاعل هو تفاعل S_N2. إنه يتفاعل، أيضاً، مع نوكليوفيل ضعيف مثل الإيتانول مؤدياً إلى منتج إعادة ترتيب هو إتيل ثالثي بنتيل الإيتر. ومن الواضح أن هذا التفاعل هو تفاعل S_N1.

إلا أننا أهملنا المكون الثالث في المنظومة التفاعلية وهو المذيب، الذي يقدم السبيل الأفضل للتحكم بالتفاعل. سوف نتفحص دور المذيب، بالتفصيل، في الفصل السابع.

قلنا في بداية هذا الفصل أن التفاعل الكيميائي هو نتيجة للتنافس، والتفاعل الذي يحدث، واقعياً، عندما تخلط مجموعة معينة من المتفاعلات معاً، وفي ظل شروط معينة، هو التفاعل الذي يحدث أسرع. انصب اهتمامنا هنا عل التنافس بين المسارات المختلفة للاستبدال النوكليوفيلي. أما في الفصل الثامن فسنجد أنه ما زال هنالك تنافس آخر بين الاستبدال النوكليوفيلي وبين تفاعل من نوع مختلف كلياً، هو الحذف. وقد اهتممنا في كل هذا، بالعوامل التي تجعل آلية واحدة أو نوعاً من التفاعلات مفضلة على الأخرى، واهتممنا كذلك بما نستطيع فعله للتحكم بمحصلة التفاعل.

24.5 تحليل هاليدات الألكيل Analysis of alkyl halides

تستجيب هاليدات الألكيل البسيطة إلى الاختبارات المميزة الشائعة بالأسلوب نفسه الذي تفعله الألكانات، إنها غير ذوابة في حمض الكبريت المركز والبارد، وهي خاملة تجاه البروم في رباعي كلوريد الكربون تجاه المحلول المائي للبرمنغنات، وتجاه بلاماء حمض الكروميك. ومع ذلك يمكن تمييزها مباشرة عن الألكانات بالتحليل الكيفي (الفقرة 27.2)، الذي يبيّن وجود الهالوجين.

ويمكن، في العديد من الحالات، تمييز الهالوجين دون استخدام الانصهار الصوديومي أو أكسدة شونيغر. يسخن المركب غير المعروف بضع دقائق مع محلول كحولي لنترات الفضة (يذيب الكحول الكاشف الأيوني والمركب العضوي، كليهما) ويبين الهالوجين بتكون راسب غير ذواب في حمض النتريك الممدد.

تتبع التفاعلية تجاه نترات الفضة الكحولية، في أغلب تفاعلات الهاليدات العضوية ــ الترتيب $RCl < RBr < RI$. وتتناقص التفاعلية من أجل ذرة هالوجين معينة وفق الترتيب $3° > 2° > 1°$ وهو الترتيب النموذجي لتكوّن الكربوكاتيون. وسنرى أن هاليدات الألكيل (الفقرة 13.11)، وهاليدات البنزيليك (الفقرة 18.16) ذات تفاعلية عالية. تقترح شواهد أخرى(الكيمياء الفراغية وإعادات الترتيب) أن هذا التفاعل هو من نوع S_N1. يعتقد أن أيون الفضة يسرّع التفاعل بسحب الهالوجين بعيداً عن زمرة الألكيل:

$$R{:}X + Ag^+ \longrightarrow R^+ + Ag^+X^-$$

(لا تتفاعل هاليدات الفينيل وهاليدات الأريل هكذا، الفقرتان 16.11 و 5.26).

وكما أشير سابقاً (الفقرة 3.5) تعاني هاليدات الألكيل المستبدلة، التفاعلات المميزة لزمرها الوظيفية الأخرى.

(سيناقش تحليل هاليدات الألكيل بالطرائق الطيفية في الفصل السابع عشر).

مسـائـل

1. أعط الصيغة البنيوية لما يلي:

(أ) 1–برومو–2،2–ثنائي متيل البروبان

(ب) 2–كلورو–2،3–ثنائي متيل البنتان

(جـ) 1–برومو–3–متيل الهكسان

(د) 2،2–ثنائي كلورو البروبان

(هـ) 1،2–ثنائي كلورو–3–متيل البوتان

(و) 3–برومو–2،4–ثنائي متيل البنتان

2. ارسم الصيغ البنيوية ثم أعط الاسم الموافق، حسب IUPAC، لما يلي:

(أ) $(CH_3)_2CHCH_2I$

(ب) $(CH_3)_2CHCHClCH_3$

(جـ) $CH_3CHBrC(CH_3)_2CH_2CH_3$

(د) $(CH_3)_2CClCBr(CH_3)_2$

3. أعط بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من تفاعل (إن وجد) بروميد نظامي البوتيل مع:

(أ) محلول مائي لـ NaOH

(ب) H_2SO_4 المركز والبارد

(جـ) Zn، H^+

(د) Li ثم CuI ثم بروميد الإتيل

(هـ) Mg، الإيتر

(و) المنتج من (هـ) + D_2O

(ز) محلول ممدد ومعتدل لـ $KMnO_4$

(حـ) NaI في الأسيتون

(ط) Br_2 في CCl_4

4. ارجع، عندما تقتضي الضرورة، إلى خلاصة تفاعلات هاليدات الألكيل في الفقرة 7.5، وأعطِ بنى المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من تفاعل بروميد نظامي البوتيل مع:

(أ) NH_3

(ب) $C_6H_5NH_2$

(جـ) NaCN

(د) $NaOC_2H_5$

(هـ) CH_3COOAg

(و) $NaSCH_3$

5. ارجع، إذا اقتضت الضرورة إلى خلاصة تفاعلات هـاليدات الألكيـل فـي الفقـرة 7.5، وأعـط الكواشـف العضويـة أو اللاعضوية، اللازمة لتحويل بروميد نظامي البوتيل الى:

(أ) يوديد نظامي البوتيل

(ب) كلوريد نظامي البوتيل

(جـ) نظامي بوتيل متيل الإيتر ($CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$)

(د) غول نظامي البوتيل

(هـ) البنتانتريل ($CH_3CH_2CH_2CH_2CN$)

(و) نظامي بوتيل الأمين ($CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$)

(ز) بروميد نظامي بوتيل المغنزيوم

(حـ) ثنائي نظامي بوتيل الليثيوم والنحاس

6. رتب المركبات في كل مجموعة حسب التفاعلية تجاه الاستبدال S_N2:

(أ) 2–برومو–2–متيل البوتان، 1–برومو البنتان، 2–برومو البنتان

(ب) 1–برومو–3–متيل البوتان، 2–برومو–2–متيل البوتان، 3–برومو–2–متيل البوتان

(جـ) 1–برومو البوتان، 1–برومو–2،2–ثنائي متيل البروبان، 1–برومو–2–متيل البوتان، 1–برومو–3–متيل البوتان

7. رتب المركبات في كل مجموعة حسب التفاعلية تجاه الاستبدال S_N1:

(أ) مركبات المسألة 6 (آ)

(ب) مركبات المسألة 6 (ب)

8. خذ، على سبيل المثال، التفاعل بين هاليد ألكيل و NaOH في مزيج من الماء والإيتانول. نظم جدولاً بعمودين أحدهما خاص بـ S_N2 وآخر خاص بـ S_N1، وقارن في الجدول الآليتين، من حيث:

(أ) الكيمياء الفراغية

(ب) المرتبة الحركية

(جـ) حدوث إعادات ترتيب

(د) السرع النسبية من أجل CH_3X، C_2H_5X، *ios*–C_3H_7X، *tert*–C_4H_9X

(هـ) السرع النسبية من أجل RCl، RBr، RI

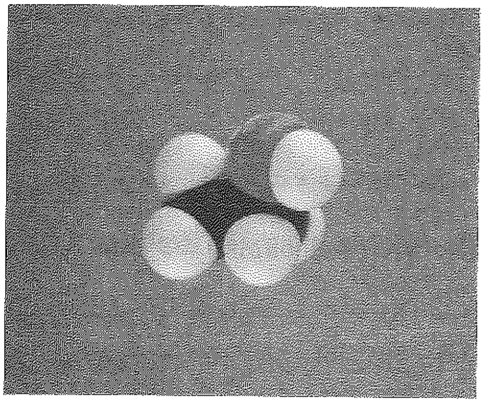
(و) تأثير ازدياد درجة الحرارة في السرعة.

(ز) تأثير مضاعفة [RX] في السرعة

(ح) تأثير مضاعفة [OH^-] في السرعة

9. عندما يُحَل هاليد هيدروجين جاف (HX) في كحول (ROH)، فإن المحلول الناتج ينقل التيار الكهربائي. وبالتسخين يتكوّن هاليد ألكيل (RX). تسرِّع إضافة حمض الكبريت تكوّن هاليد الألكيل (RX).
تحدث إعادات ترتيب من النموذج ذاته الموجود في الفقرة 22.5، ما عدا، من أجل أغلب الأغوال الأولية. يكون ترتيب تفاعلية الكحولات تجاه (HX)، هو $3° > 2° > 1° > CH_3$.
(أ) اقترح آلية أو آليات لهذا التفاعل، موضحاً كيفية تعليل جميع الحقائق. (ب) يتفاعل الكحول ($ClCH_2CHOHCH_3$) على الرغم من أنه ثانوي ببطء بالسرعة التي يتفاعل بها كحول أولي تقريباً. كيف تفسر هذا؟

10. لدينا سائل يغلي في الدرجة 39 – 41°س ولا ينحل في الماء أو الحموض أو الأسس الممددة، أو في حمض الكبريت المركز. ولا يتفاعل مع Br_2 في CCl_4 أو مع محلول $KMnO_4$ الممدد. أخضع للانصهار الصوديومي، ثم رشّح المحلول الناتج، وحمِّض بحمض النتريك، ثم غُلي. أعطت إضافة $AgNO_3$ راسباً.
(أ) استناداً إلى الجدول 1.5، ما هو المركب أو المركبات التي يمكن أن يكونها هذا السائل؟ (ب) أضيفت بضع ميليليترات من CCl_4 إلى قسم من المحلول المحمّض من الانصهار، ثم جرى خض المزيج مع ماء الكلور، فظهر لون بنفسجي في طور CCl_4. أي مركب أو مركبات من (أ) ما زالت محتملة؟ (جـ) كيف تستجيب كل من الاحتمالات الأخرى في (ب)؟



6

الكحولات والإيترات Alcohols and Ethers

1.6 مقدمة Introduction

إذا سمح لك بصفتك كيميائياً عضوياً، باختيار عشرة مركبات أليفاتية تترك معها على شاطئ جزيرة مهجورة، فإنك سوف تختار بشكل أكيد الكحولات، فمنها تستطيع تقريباً صنع جميع الأنواع الأخرى من المركبات الأليفاتية: مثل هاليدات الألكيل والألكنات والإيترات والألدهيدات والكيتونات والحموض والإسترات وعدد من المركبات الأخرى. وتستطيع من هاليدات الألكيل صنع كواشف غرينيار وتحصل على كحولات أكثر تعقيداً من التفاعل بين تلك الكواشف والألدهيدات والكيتونات وتستمر على هذا المنوال. ولا يقتصر استعمال الكحولات، في جزيرتك المهجورة، على أنها مواد أولية فقط بل تستخدمها، في أغلب الأحيان، كمذيبات تجري التفاعلات فيها وتعيد بلورة المنتجات منها. وفي النهاية وبعد يوم طويل من العمل في المختبر تستطيع أن تنشط نفسك بالتدليك بالكحول (الإيزوبروبيلي) الذي يزيل عنك الإنهاك ولربما إسترخيت بعد شربة باردة من الكحول (الإتيلي).

لا نستطيع المضي بعيداً جداً في دراسة الكيمياء العضوية، من أي نوع تقريباً، من غير أخذ الكحولات بالحسبان.

سنعالج في هذا الفصل موضوع الكحولات معالجة تصنيفية ونحاول فهم الخواص المسؤولة عن السلوك الكيميائي لها. وسنتفحص حموضتها وأساسيتها أي تلك الخواص التي تكون متضمنة في أي شيء تفعله الكحولات تقريباً. سنرى كيف تسهم الكحولات في الاستبدال النوكليوفيلي سواء كانت ركائز أو نوكليوفيلات. وسنتعلم، في هذا السياق، شيئاً عن التأثير التحفيزي الأكثر أهمية ـ وبساطة ـ والمعروف بالنسبة للكيميائي العضوي: أي التأثير الذي يلعب دوراً رئيساً في كيمياء المركبات مهما كان نوعها سواء جرت في أنبوب الاختبار أو في الكائن الحي. سنبدأ دراستنا للكحولات بصفتها نقطة البداية في الاصطناع العضوي: كيف تتحول إلى هاليدات الألكيل والمركبات الأخرى التي تخضع للاستبدال النيوكليوفيلي ـ وذلك الاستبدال الذي يسمح لنا بإدخال عدد كبير من الزمر الوظيفية إلى الجزيء. سنرى كيف أن الكحولات تعطينا مدخلاً إلى مركبات الأكسجين ذات حالات الأكسدة الأعلى: الألدهيدات والكيتونات والحموض الكربوكسيلية.

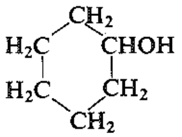
سنأخذ بعد ذلك الإيترات، بصفتها طائفة من المركبات المرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالكحولات. وسنرى في كيمياء الإيترات تطبيقات ما تعلمناه حتى الآن. سوف نأخذ في الحسبان طريقتين لصنع الإيترات ـ تشتملان على استبدال نوكليوفيلي ـ ولكن بطريقتين مختلفتين كلياً. سندرس تفاعلات الإيترات ونجد هنا أيضاً استبدالاً نوكليوفيلياً. سنتعامل في كل ما ذكرناه مع الكحولات وكيميائها المتنوعة والغنية.

2.6 بنية الكحولات Structure of alcohols

الكحولات مركبات لها الصيغة العامة ROH، حيث R أي زمرة ألكيلية أو ألكيلية مستبدلة. وقد تكون الزمرة أولية أو ثانوية أو ثالثية؛ وقد تكون الكحولات مفتوحة السلسلة أو حلقية؛ وقد تحتوي على ذرة هالوجين أو هيدروكسيلات إضافية أو واحدة من عدة زمر غير شائعة بالنسبة لنا؛ على سبيل المثال رابطة ثنائية أو حلقة عطرية. نذكر على سبيل المثال:

R–OH

كحول

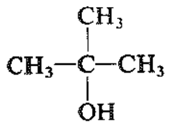


حلقي الهكسانول

$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$

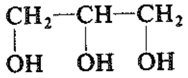
2-بروبن-1-ول

كحول الأليل



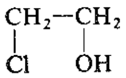
2-متيل-2-البروبانول

كحول ثالثي البوتيل



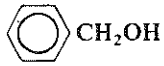
3،2،1-البروبان تريول

الغليسرول



2-كلورو الإيثانول

كلوروهيدرين الإيثانول



الكحول البنزيلي

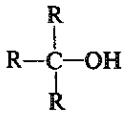
تحتوي جميع الكحولات على الزمرة الهيدروكسيلية (OH–) التي تعين بوصفها زمرة وظيفية، الخواص المميزة لهذه الطائفة.

وقد تؤثر الاختلافات في بنية الزمرة R في سرعة خضوع الكحولات إلى تفاعلات معينة، وقد تؤثر في بعض الحالات، في نوع التفاعل أيضاً.

(لا تعد المركبات التي تكون الزمرة الهيدروكسيلية فيها مرتبطة إلى حلقة عطرية كحولات؛ إنها فينولات وتختلف اختلافاً بارزاً عن الكحولات ولذا فإننا سوف نبحثها في فصل منفصل).

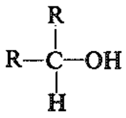
3.6 تصنيف الكحولات Classification of alcohols

تصنف الكحولات إلى أولية أو ثانوية أو ثالثية وفقاً لنوع الكربون الذي يحمل الزمرة OH–:



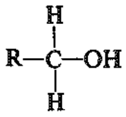
ثالثي

(3°)



ثانوي

(2°)



أولي

(1°)

يأخذ أحد التفاعلات، الأكسدة، الذي يتعلق مباشرة بالهيدروجين المرتبط إلى الكربون الحامل للزمرة OH– مساراً مختلفاً اختلافاً كلياً من أجل كل صنف من أصناف الكحولات. وتختلف كحولات الأصناف المختلفة، عادة، فقط في سرعة أو آلية التفاعل وبطريقة تتلاءم مع بناها. فقد تؤثر متبادلات معينة في التفاعلية بطريقة تجعل كحولاً من أحد الأصناف يشبه أفراداً من صنف مختلف.

4.6 تسمية الكحولات Nomenclatures of alcohols

تسمى الكحولات وفقاً لنظامين رئيسين فمن أجل الكحولات الأبسط تستخدم، في أغلب الأحيان، الأسماء الشائعة، ويتألف الاسم الشائع، ببساطة، من اسم الزمرة الألكيلية مسبوقاً بكلمة كحول. نذكر على سبيل المثال:

CH_3CH_2OH	$CH_3CH(OH)CH_3$	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	$CH_3C(CH_3)(OH)CH_3$
كحول الإتيل (1°)	كحول إيزو البروبيل (2°)	كحول إيزو البوتيل (1°)	كحول ثالثي البوتيل (3°)

لكن النظام الأكثر براعة هو، طبعاً، نظام الـ IUPAC. وفيما يلي قواعد هذا النظام:

1. اختر السلسلة الكربونية الأطول التي تحتوي على الزمرة OH– واتخذها البنية الأم؛ ثم احتسب المركب مشتقاً من هذه البنية باستبدال الزمر المختلفة بالهيدروجين. وتكون البنية الأم إيتانول أو بروبانول أو بوتانول أو الخ. حسب عدد ذرات الكربون؛ وقد اشتق كل اسم بإضافة المقطع –ول لاسم الألكان المقابل.
2. أشر برقم إلى موضع الزمرة OH– في السلسلة الأم، مستخدماً، على وجه العموم، أخفض رقم ممكن لهذا الغرض.
3. أشر بأرقام إلى مواضع الزمر الأخرى المرتبطة إلى السلسلة الأم.

CH_3OH	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3CH(OH)CH_2Br$	$CH_2(OH)-CH_2(OH)$
الميتانول	1–البروبانول	1–برومو–2–البروبانول	2،1–الإيتان ديول
$CH_3C(CH_3)_2CH_2OH$	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	$CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$	
2،2–ثنائي متيل–1–البروبانول	2–متيل–1–البوتانول	3–متيل–2–البوتانول	

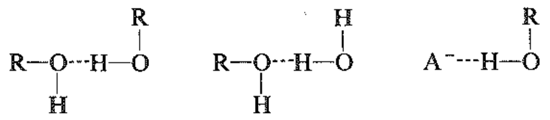
5.6 الخواص الفيزيائية للكحولات physical properties of alcohols

يمكن فهم الخواص الفيزيائية للكحولات بشكل أفضل إذا أدركنا الحقيقة التالية: يعد الكحول، بنيوياً، مؤلفاً من ألكان وماء. فهو يشبه الألكان باحتوائه على زمرة ألكيلية ويشبه الماء باحتوائه على زمرة هيدروكسيلية.

R–H	H–OH	R–OH
ألكيل	مـــاء	كحول

والزمرة OH–، من بين هاتين الزمرتين، هي التي تعطي الكحول خواصه الفيزيائية المميزة، كما تغير الزمرة الألكيلية، حسب حجمها، هذه الخواص.

وتكون الزمرة الهيدروكسيلية قطبية إلى حد بعيد، والأهم من ذلك أنها تحتوي على هيدروجين مرتبط بعنصر الأكسجين العالي الكهرسلبية. ويكون الكحول قادراً على الربط الهيدروجيني عبر الزمرة الهيدروكسيلية: الربط الهيدروجيني إلى مثيلاته من جزيئات الكحول (الفقرة 20.1) أو إلى جزيئات معتدلة أخرى أو أنيونات، كما سنرى في الفصل 7. وتظهر الخواص الفيزيائية (الجدول 1.6) بعض تأثيرات هذا الربط الهيدروجيني.



دعونا ننظر أولاً إلى نقط الغليان. فالعوامل التي تحدد نقطة الغليان في حالة الهيدروكربونات هي، على ما يبدو، بشكل رئيس الوزن الجزيئي وشكل الجزيء: وهذا الأمر متوقع من جزيئات تتماسك مع بعضها، بشكل رئيسي، بقوى فاندرفالس. وتظهر الكحولات أيضاً ازدياداً في نقطة الغليان بازدياد عدد ذرات الكربون ونقصاناً فيها بازدياد التفرع. ولكن الشيء غير العادي بالنسبة للكحولات هو أنها تغلي عند درجة حرارة عالية كثيراً. تغلي، كما يظهر الجدول 2.6، عند درجة أعلى كثيراً من الهيدروكربونات التي تمتلك الوزن الجزيئي نفسه وأعلى حتى من العديد من المركبات الأخرى ذات القطبية الكبيرة. كيف نعلل هذا الأمر؟

والجواب، طبعاً، هو أن الكحولات مثل الماء سوائل مترابطة (الفقرة 20.1). وتعزى نقاط غليانها المرتفعة ارتفاعاً غير عادي إلى الطاقة الكبيرة اللازمة لكسر الروابط الهيدروجينية التي تثبت الجزيئات بعضها مع بعض. وعلى الرغم من أن الإيثرات والألدهيدات تحتوي على أكسجين فإنها تحتوي على هيدروجين مرتبط إلى كربون فقط؛ ولا تكون هذه الهيدروجينات موجبة بشكل كافٍ لترتبط ارتباطاً ملموساً مع الأكسجين.

لقد لعبت مطيافية تحت الأحمر (الفقرة 4.17) دوراً رئيساً في دراسة الربط الهيدروجيني. ففي محلول محدد في مذيب غير قطبي مثل رباعي كلوريد الكربون (أو في الطور الغازي) حيث يكون الترابط بين الجزيئات في حالته الدنيا، يظهر الإيثانول، على سبيل المثال حزمة امتطاط O–H عند3640 سم$^{-1}$. وعندما يزداد تركيز الإيثانول، تتبدل هذه الحزمة إلى حزمة عريضة تظهر عند 3350سم$^{-1}$. فربط الهيدروجين إلى أكسجين آخر يضعف الرابطة O–H ويخفض الطاقة ومن ثم تواتر الاهتزاز.

يعكس سلوك الكحولات، كمادة مذابة، قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية أيضاً. وفي تضاد حاد مع الهيدروكربونات تكون الكحولات الأخفض قابلة للامتزاج مع الماء. وبما أن جزيئات الكحول تتماسك مع بعضها بالنوع نفسه من القوى بين الجزيئات كما في الماء، فإنه يمكن أن يحدث امتزاج بين النوعين من الجزيئات: وتأتي الطاقة اللازمة لكسر الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين من الماء أو جزيئين من الكحول من تشكل رابطة هيدروجينية بين جزيء ماء وجزيء كحول.

ويكون هذا الأمر صحيحاً فقط في حالة الكحولات الأخفض، حيث تؤلف الزمرة OH– جزءاً ضخماً من الجزيء.

الجدول 1.6 : الكحولات

الاسم	الصيغة	ن.ا °س	ن.غ °س	الكثافة النسبية في 20°س	الذوبانية غ/100 غ H_2O
متيل	CH_3OH	−97	64.5	0.793	∞
إتيل	CH_3CH_2OH	−115	78.3	0.789	∞
نظامي البروبيل	$CH_3CH_2CH_2OH$	−126	97	0.804	∞
نظامي البوتيل	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	−90	118	0.810	7.9
نظامي البنتيل	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	−78.5	138	0.817	2.3
نظامي الهكسيل	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	−52	156.5	0.819	0.6
نظامي الهبتيل	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	−34	176	0.822	0.2
نظامي الأوكتيل	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	−15	195	0.825	0.05
نظامي الديسيل	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	6	228	0.829	–
نظامي الدوديسيل	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	24	–	–	–
نظامي الترادبسيل	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	38	–	–	–
نظامي الهكساديسيل	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	49	–	–	–
نظامي الأوكتاديسيل	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	58.5	–	–	–
إيزوبروبيل	$CH_3CHOHCH_3$	−86	82.5	0.789	∞
إيزوبوتيل	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	−108	108	0.802	10.0
ثانوي البوتيل	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	−114	99.5	0.806	12.5
ثالثي البوتيل	$(CH_3)_3COH$	25.5	83	0.789	∞
إيزوبنتيل	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	−117	132	0.813	2
أميل ـ فعال	(−)–$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$	–	128	0.816	3.6
ثالثي البنتيل	$CH_3CH_2C(OH)(CH_3)_2$	−12	102	0.809	12.5
حلقي بنتانول	*cyclo*-C_5H_9OH	–	140	0.949	–
حلقي هكسانول	*cyclo*-$C_6H_{11}OH$	24	161.5	0.962	–
ألليل	CH_2=$CHCH_2OH$	−129	97	0.855	∞
كروتيل	CH_3CH=$CHCH_2OH$	–	118	0.853	16.6
متيل فينيل الميتانول	CH_2=$CHCHOHCH_3$	–	97	–	–
بنزيل	$C_6H_5CH_2OH$	−15	205	1.046	4
α–فنيل الإتيل	$C_6H_5CHOHCH_3$	–	205	1.013	–
β–فنيل الإتيل	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	−27	221	1.02	1.6
ثنائي فنيل الميتانول	$(C_6H_5)_2CHOH$	69	298	–	0.05
ثلاثي فنيل الميتانول	$(C_6H_5)_3COH$	162.5	–	–	–
سيناميل	C_6H_5CH=$CHCH_2OH$	33	257.5	–	–
1،2–إيتان ديول	CH_2OHCH_2OH	−16	197	1.113	–
1،2–بروبان ديول	$CH_3CHOHCH_2OH$	–	187	1.040	–
1،3–بروبان ديول	$HOCH_2CH_2CH_2OH$	–	215	1.060	–
غليسرول	$HOCH_2CHOHCH_2OH$	18	290	1.261	–
بنتا إيتريتول	$C(CH_2OH)_4$	260	–	–	6

الجدول 2.6 : البنية ونقطة الغليان

الاسم	البنية	الوزن الجزيئي	عزم ثنائية القطب D	ن.غ. °س
نظامي بنتان	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	72	0	36
ثنائي إتيل الإيتر	$CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$	74	1.18	35
كلوريد نظامي البروبيل	$CH_3CH_2CH_2Cl$	79	2.10	47
نظامي بوتير ألدهيد	$CH_3CH_2CH_2CHO$	72	2.72	76
كحول نظامي البوتيل	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74	1.63	118

وعندما تصبح الزمرة الألكيلية الشبيهة بالألكان أضخم فإن قابلية الذوبان في الماء تقل. ويعد من الناحية العملية، أن الحد الفاصل بين الذوبان واللاذوبان في الماء هو عند أربع أو خمس ذرات كربون للكحولات الأولية العادية. (وسوف نعود إلى هذه النقطة في الفقرة 3.7).

تقدم الكحولات المتعددة الهيدروكسي أكثر من موقع واحد، في الجزيء، للربط الهيدروجيني، وتعكس خواصها هذا الأمر. يغلي أبسط ديول، 1،2–إيتان ديول (إيتيلين غليكول) عند 197°س. وتكون الديولات الأخفض قادرة على الامتزاج مع الماء، كما تظهر الكحولات المحتوية على سبع ذرات كربونية قدرة ملموسة على الذوبان في الماء. (يعزى استخدام الإيتيلين غليكول كمضاد تجمد ـ البريستون على سبيل المثال ـ إلى نقطة غليانه العالية ونقطة تجمده المنخفضة وذوبانيته العالية في الماء).

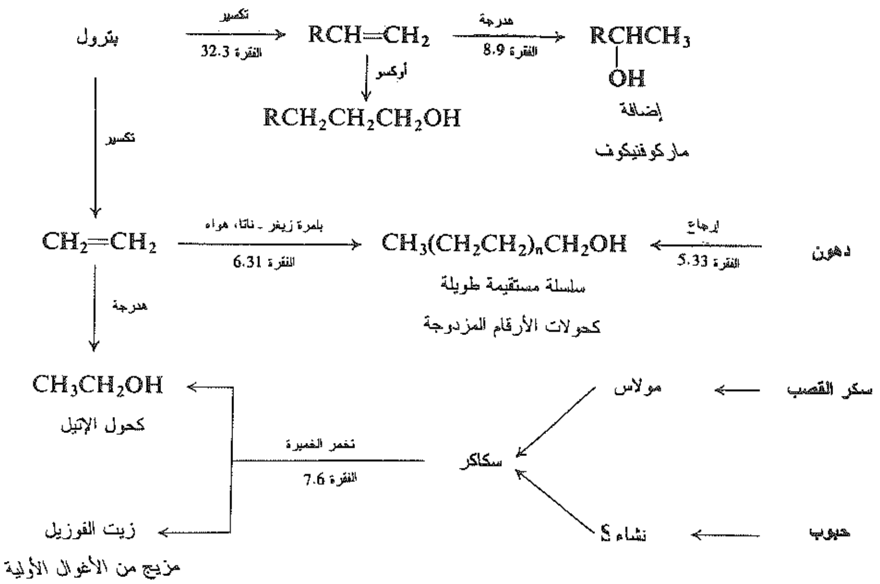
(سوف نناقش سلوك الكحولات كمذيبات في المقطعين 3.7 و4.7).

مسألة 1.6 يعد جزيء السكريد الثنائي، السكروز، $C_{12}H_{22}O_{11}$، ضخماً (هو سكر المائدة العادي) ولكنه يكون شديد الذوبان في الماء. ماذا يمكن أن تقول عن بنيته؟ (تحقق من إجابتك في الفقرة 5.35).

مسألة 2.6 كيف تعلل حقيقة أن ثنائي إتيل الإيتر يمتلك نفس ذوبانية كحول نظامي البوتيل (8غ في كل 100 غ ماء) في الماء، على الرغم من أن نقطة غليان ثنائي إتيل الإيتر أخفض كثيراً من نقطة غليان كحول نظامي البوتيل؟

6.6 المصدر الصناعي للكحولات Industrial source of alcohols

كي تكون الكحولات على هذه الدرجة من الأهمية كمواد أولية في الكيمياء الأليفاتية، لا ينبغي أن تكون بارعة فقط في تفاعلاتها بل ينبغي أن تكون أيضاً متاحة بكميات ضخمة وبأسعار منخفضة. وثمة ثلاث طرائق أساسية للحصول على الكحولات البسيطة التي تعد العمود الفقري للاصطناع العضوي الأليفاتي وهي طرائق يمكن أن تستخدم جميع مصادرنا من المواد الأولية العضوية البترول والغاز الطبيعي والفحم والكتلة الحيوية. هذه الطرائق هي: (أ) إماهة الألكنات المستحصلة من تكسير البترول؛ و(ب) من الألكنات وأحادي أكسيد الكربون والهيدروجين بعملية أوكسو؛ و(جـ) بتخمر الكربوهيدرات. وثمة طرائق أخرى غير هذه الطرائق الثلاثة لكنها محدودة التطبيق (انظر الشكل 1.6). يصنع الميتانول، على سبيل المثال، بالهدرجة الحفزية لأحادي أكسيد الكربون؛ ويستحصل مزيج الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون اللازم من التفاعل في درجات الحرارة العالية بين الماء وكل من الميتان أو الألكانات الأعلى أو الفحم.



الشكل 1.6 المصادر الصناعية للكحولات

سوف نناقش معظم هذه الطرائق فيما بعد. لكن دعونا ندرس الآن واحدة منها مهمة فـي هـذه الأيـام ومـن المؤكـد تقريباً أن أهميتها ستكون أكبر في العقود القادمة.

7.6 تخمر الكربوهيدرات Fermentation of carbohydrates

ما يزال تخمر السكاكر بالخمائر، العملية الكيميائية الاصطناعية الأقدم التي استخدمها الإنسـان، علـى درجـة كبـيرة من الأهمية لتحضير الإيتانول وكحولات معينة أخرى. ويحصل على السكاكر من مجموعة من المصـادر، مـن مـولاس سكر القصب في معظم الأحيان، أو من النشاء المستحصل من الحبوب المختلفة؛ وقد أعطي اسم «كحـول الحبـوب» للإيتانول، لهذا السبب.

عندما يستخدم النشاء مادة أولية، تستحصل إضافة إلى الإيتانول، كمية صغيرة من الزيت الكحولي (سـائل كحولـي أدنى منزلة) وهو مزيج من الكحولات الأولية: معظمها كحول إيزو البنتيل مع كميات أصغر من كحول نظامي البروبيل وكحول إيزو البوتيل و2–متيل–1–بوتانول وهو يعرف بكحول الأميل الفعال (أميل = بنتيل).

سوف يحدث في المسـتقبل، بـدون شـك، انزيـاح نحـو الكربوهيـدرات كمصـدر كربـون لنـا: كربـون مـن أجـل الكيماويات العضوية وكربون على شكل وقود. وبهذا الانزياح سيكون لعمليات التخمر أهمية أكبر فأكبر.

مسألة 3.6 يتشكل كحولا إيزو البنتيل والأميل الفعال بالتحول الأنزيمي للحمضين الأمينيين اللوسين وإيزو اللوسـين اللذين يأتيان من حلمهة المادة البروتينية في النشاء.

$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_3^+)COO^-$ اللوسين

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_3^+)COO^-$ إيزو اللوسين

(أ) أي حمض أميني يعطي أياً من الكحولين؟ (ب) على الرغم من أن كلا الحمضين الأمينيين يكـون فعـالاً ضوئيـاً وأن عمليات التحول متماثلة فإن واحداً فقط يعطي كحولاً ذا فعالية ضوئية. لماذا الأمر كذلك؟

8.6 الوقود من الكربوهيدرات. التوازن ثنائي أكسيد الكربون

Fuel from carbohydrates. Carbon dioxide balance

يوجد في البترول مخزون وقود يمكن أن نستمد منه الطاقة - ما دام موجوداً. نحن نحرقه ونستخدم الحرارة المنتجة إما مباشرة لتدفئة أنفسنا أو لتحويلها إلى أشكال أخرى من الطاقة: طاقة ميكانيكية لتحريك الأشياء من حولنا؛ أو طاقة كهربائية التي تتحول هي نفسها - في مكان أكثر ملاءمة من المكان الذي حدث فيه الاحتراق الأصلي - إلى ضوء أو طاقة ميكانيكية أو تتحول ثانية إلى حرارة.

نواجه عند استخدام البترول وقوداً مشكلتين. الأولى هي وجود كميات محدودة من هذا الوقود المستحاثي الذي يستخدم استخداماً متسارعاً. والثانية أنه يعطي، عندما نحرقه، ثنائي أكسيد الكربون الذي، كما رأينا (الفقرة 31.3)، يكون الأكثر وفرة في «غازات الدفيئة الزجاجية» والذي ينذر الأرض بارتفاع مطرد في درجة الحرارة.

ولكن ثمة بديل للبترول بوصفه مصدراً لكثير من الوقود المستخدم: هو الكربوهيدرات. فقد وجد أن الإيتانول المستحصل من التخمر يصلح بشكل رائع للاستخدام في وسائل النقل - وقوداً لملء خزانات سياراتنا وشاحناتنا وقطاراتنا. فوقود وسائل النقل يستهلك، في الوقت الحاضر، أكثر من نصف البترول المستخدم في الولايات المتحدة وينتج أكثر من ربع ثنائي أكسيد الكربون المنبعث من الوقود المستحاثي في ذلك البلد.

تمتاز الكربوهيدرات بميزتين عظيمتين عن البترول، عند استعمالها مصدراً للوقود. الميزة الأولى هي أن إمدادات الكربوهيدرات ليست محدودة بحيث نستنزفها باطراد؛ بل أنها تعوض باستمرار بإنماء النباتات. وقد تبين أن حاجتنا من وقود وسائل النقل يمكن أن تلبي كلياً من الإيتانول المنتج من تخمر السيلولوز: السيلولوز الذي يمكن جمعه من الخشب والحشائش، التي تنمو على حواف أراضي المحاصيل، ومن الفضلات المحلية.

والميزة الثانية للكربوهيدرات هي في إنتاج ثنائي أكسيد الكربون. فاحتراق الإيتانول يعطي، مثل احتراق البترول، ثنائي أكسيد الكربون - لكن ثمة فرق بينهما. ولكي نتبين هذا الفرق دعونا ننظر في كيفية تشكل الكربوهيدرات.

يتحد ثنائي أكسيد الكربون والماء في أوراق النباتات ويشكلان كربوهيدرات: سكر الغلوكوز. هذه هي عملية الاصطناع الضوئي التي تتطلب وجود الكلوروفيل حفازاً والطاقة على شكل ضوء. وتتوافر الطاقة من الشمس، طبعاً. تتحد، بعد ذلك، آلاف من جزيئات الغلوكوز لتشكل أحد نوعين من جزيئات الكربوهيدرات السيلولوز الذي يؤلف هيكل النبات؛ والنشاء الذي يختزن في البذور. (وكما سنرى في الفصل 35، يكون الفرق بين هذين النوعين من الجزيئات كيميائياً فراغياً).

في النباتات $CO_2 + H_2O +$ طاقة $\longrightarrow$ الكربوهيدرات $+ O_2\uparrow$

ليست الطاقة التي يمكن الحصول عليها من الكربوهيدرات جديدة علينا؛ بل إنها في الواقع جزء صميمي من حياتنا. فأنواع الكربوهيدرات هي احتياطي الغذاء الذي تحصل منه أجسامنا على الطاقة اللازمة للحفاظ على الدفء والحركة وبناء أنسجة جديدة. (نحن نأكل الحيوانات أيضاً، لكن السلسلة تعود في النهاية إلى كربوهيدرات — الآكل). وعندما يأكل الحيوان النشاء - وفي بعض الحالات السيلولوز أيضاً — يتكسر إلى وحدات غلوكوزية أصلية. ويتحول بعض الغلوكوز إلى دهون وبروتينات. لكن معظمه يتأكسد ويعطي، في النهاية، ثنائي أكسيد الكربون وماء وتتحرر الطاقة التي قدمها، في الأصل، ضوء الشمس.

في الحيوانات   كربوهيدرات + $O_2 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$ + طاقة

إذاً ثمة توازن مدهش في هذه العلاقة بين النباتات والحيوانات - توازن سمح باستمرار الحياة على هذا الكوكب مئات الملايين من السنين. تعطي النباتات الأكسجين اللازم لتنفس الحيوانات؛ وتمتص النباتات ثنائي أكسيد الكربون المنتج، من الحيوانات، بنتيجة الأكسدة فعند أكسدة الكربوهيدرات يتوازن ثنائي أكسيد الكربون المنتج تماماً مع ثنائي أكسيد الكربون الذي يستهلكه النبات في صنع الكربوهيدرات. ويبقى هذا التوازن قائماً ما دامت الأكسدة تحدث. وكما في استقلاب الغلوكوز في الجسم، لا يسبب احتراق كحول التخمر في الآلة ازدياداً في ثنائي أكسيد الكربون في الجو.

يكون الأمر مغايراً لذلك عند احتراق البترول. صحيح أن أنواع الوقود المستحاثي اشتقت في زمن ما، من أنواع الكربوهيدرات أيضاً. لكن ثنائي أكسيد الكربون المنتج لا يتوازن مع ثنائي أكسيد الكربون المستهلك؛ فالإستهلاك قد حدث منذ فترة طويلة طويلة جداً وامتد على ملايين السنين. ولا ينبغي أن نستغرب أن احتراق كل ذلك البترول خلال قرن من الزمن أو زد عليه قليلاً، قد قلب توازن ثنائي أكسيد الكربون على كوكبنا.

إن استخدام وقود الكربوهيدرات هو خطوة نحو أن يقوم المجتمع بفعل ما تفعله أجسامنا: أي أخذ الطاقة من الشمس بإنماء النباتات.

9.6 الإيتانول Ethanol

لا يعد الإيتانول أقدم مركب كيميائي عضوي اصطناعي استخدمه الإنسان فحسب بل يعد أيضاً واحداً من أكثر المركبات العضوية أهمية.

يستخدم الإيتانول، في الصناعة، استخداماً واسعاً كمذيب لمواد الطلاء والورنيش والعطور والمنكهات؛ وكوسط للتفاعلات الكيميائية؛ وفي عمليات إعادة التبلور. أضف إلى ذلك أنه يعد مادة أولية مهمة في الاصطناع؛ وبعد أن تعلمنا الكثير عن تفاعلات الكحولات، فإننا نستطيع، بصورة أفضل،، تقدير الدور الذي يلعبه الفرد البارز في هذه الطائفة من المركبات العضوية. ويحضر الإيتانول لهذه الأغراض الصناعية بإماهة الإيتيلين أو بتخمر سكر المولاس (أو من النشاء في بعض الأحيان)؛ إذاً مصادر الإيتانول المهمة هي البترول وسكر القصب وأنواع الحبوب المختلفة.

الإيتانول هو كحول المشروبات الكحولية ويحضر لهذا الغرض من تخمر سكر يشتق من تشكيلة مدهشة من المصادر النباتية. ويعتمد المشروب الخاص المستحصل على الشيء المخمر (هل هو الجاوارد أم الذرة أم العنب أم البيلسان أم لب الصبار أم الهندباء البرية) وعلى كيفية تخمره (ما إذا كان قد سمح لثنائي أكسيد الكربون بالانطلاق أم عبئ في الزجاجات، على سبيل المثال) وعلى ما حصل بعد التخمر (ما إذا كان قد قطر أم لا). ولا تعزى نكهة المشروب النوعية إلى الإيتانول بل إلى مواد أخرى، إما أن تكون مميزة للمصدر الخاص أو أن تكون قد أضيفت عن قصد.

يصنف الإيتانول طبياً، كمادة منومة (صانع النوم): وهو أقل سمية من الكحولات الأخرى. (فالميتانول، على سبيل المثال، شديد السمية: وقد يؤدي شربه أو تنفسه مدة طويلة أو تركه طويلاً على الجلد إلى العمى أو الموت).

بسبب موقع الإيتانول الفريد كمشروب تفرض عليه ضرائب عالية، وبسبب أهميته كمادة كيميائية صناعية، فإنه يواجه مشكلة خاصة: ينبغي أن يكون متاحاً للصناعة الكيميائية بشكل لا يكون فيه ملائماً للشرب. وقد حلت هذه المشكلة بإضافة مادة ممسخة (denaturant)

إليه وهي مادة تجعل الإيتانول غير مستساغ أو حتى ساماً. ويعد الميتانول والغازولين العالي ـ الاختبار اثنين مما ينوف عن ثمانين نوعاً من الممسخات القانونية، على سبيل المثال. ويكون الإيتانول غير الممسوخ متاحاً، عند الضرورة، للأغراض الكيميائية، لكنه يكون مراقباً مراقبة صارمة من قبل الحكومات.

يكون جميع الإيتانول المستخدم باستثناء ما يستخدم في المشروبات الكحولية، مزيجاً مؤلفاً من 95% كحول و5% ماء ويعرف ببساطة بالكحول 95%. ما الشيء الخاص حول التركيز 95%؟ مهما كانت طريقة تحضير الإيتانول فإنه يستحصل في البداية ممزوجاً مع الماء؛ يركز هذا المزيج، بعدئذ، بالتقطير التجزيئي. ولكن لا يكون المكون الأخفض نقطة غليان هو الإيتانول (ن. غ 78.3°س) بل مزيجاً أزيوتروبياً ثنائياً يحتوي على 95% إيتانول و5% ماء (ن. غ 78.15°س). ويعطي طبعاً لكونه أزيوتروبياً بخاراً من نفس التركيب ومن ثم فإنه لا يمكن تركيزه أكثر من ذلك بالتقطير التجزيئي مهما كانت كفاءة عمود التجزئة المستخدم.

يعرف الإيتانول النقي بالكحول المطلق. وعلى الرغم من أنه أكثر كلفة من الكحول 95% فإنه يكون متاحاً عندما يتطلب الأمر استخدامات نوعية. ويستحصل عندئذ باستغلال وجود أزيوتروب آخر ثلاثي، في هذه المرة، وذي نقطة غليان 64.9°س؛ يحتوي على 7.5% ماء و18.5% كحول إتيلي و74% بنزين.

مسألة 4.6 اشرح شرحاً دقيقاً ماذا يحدث عندما يقطر المرء مزيجاً مؤلفاً من 150 غ كحول 95% و74 غ بنزين.

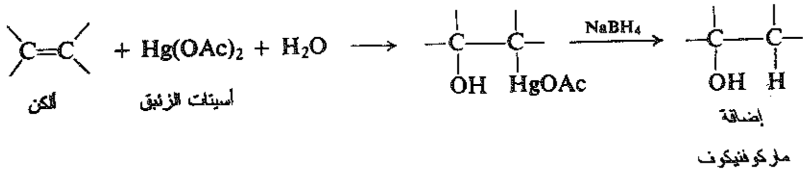
وينبغي أيضاً من أجل أغراض خاصة محددة (الفقرتان 2.25 و3.25) إزالة الآثار الضئيلة جداً من الماء الموجود في الكحول المطلق التجاري. ويمكن إنجاز ذلك بمعالجة الكحول بمعدن المغنزيوم الذري يحول الماء إلى $Mg(OH)_2$ غير الذواب ويقطر الكحول بعدئذ، من الناتج.

10.6 تحضير الكحولات Preparation of alcohols

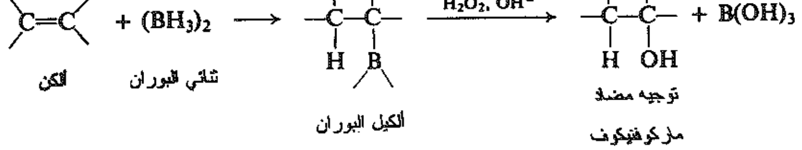
تتوافر معظم الكحولات البسيطة وبعض المعقد منها من المصادر الصناعية المشروحة في الفقرة 6.6. أما الكحولات الأخرى فينبغي تحضيرها بواحدة من الطرائق المسطرة فيما يلي:

تحضير الكحولات

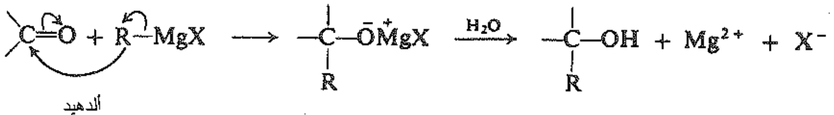
1. أوكسي زأبقة ـ نزع الزأبقة. مناقشة في الفقرة 17.9.



2. هيدروبوررة ـ أكسدة. مناقشة في الفقرات 18.9 ـ 20.9.



3. اصطناع غرينيار. مناقش في الفقرات 14.18 ـ 19.18.



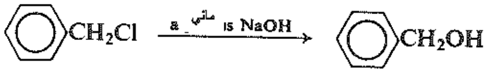
ألدهيد
أو كيتون

4. حلمهة هاليدات الألكيل. مناقشة في الفقرة 10.6.

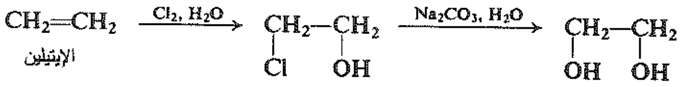
$$R{-}X + OH^- \ (\text{أو}\ H_2O) \longrightarrow R{-}OH + X^- \ (\text{أو}\ HX)$$

مثالان:

$$R{-}X + OH^- \ (\text{or } H_2O) \longrightarrow R{-}OH + X^- \ (\text{or } HX)$$



كلوريد البنزيل　　　كحول البنزيل



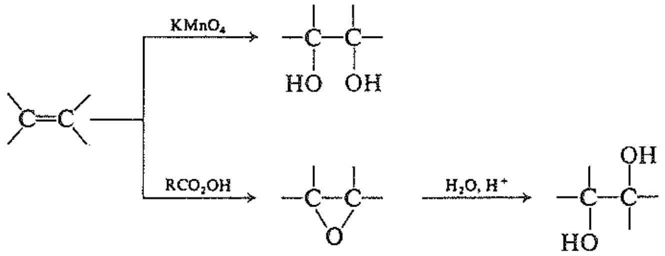
الإيتيلين　　كلورو هيدرين الإيتيلين　　2،1-الإيتانول

5. التكاثف الألدولي. مناقش في الفقرة 7.21.

6. إرجاع المركبات الكربونيلية. مناقش في الفقرة 9.18.

7. إرجاع الحموض والإسترات. مناقش في الفقرتين 18.19 و 22.20.

8. هدركسلة الألكنات. مناقش في الفقرتين 25.9 و22.13.



هدركسلة مناضدة

هدركسلة مضادة

نستطيع أن نسلك أحد طريقين لاصطناع الكحولات ـ أو معظم أنواع المركبات الأخرى. (أ) نستطيع الحفاظ على الهيكل الكربوني الأصلي وببساطة تحويل زمرة وظيفية واحدة إلى أخرى حتى نصل إلى الكحول؛ أو (ب) نستطيع توليد هيكل كربوني أكبر وجديد وفي الوقت نفسه إنتاج الكحول.

ويعد اصطناع غرينيار الطريقة الأكثر أهمية حتى الآن لتحضير الكحولات. وهو مثال على الطريقة الثانية إذ أنه يؤدي إلى تشكل روابط كربون ـ كربون. ويكون الكيميائي، في المختبر، مهتماً اهتماماً رئيساً بتحضير الكحولات الأكثر تعقيداً التي لا يمكن شراؤها. تحضير هذه الكحولات باصطناع غرينيار من مواد أولية بسيطة جداً: كواشف

غرينيار التي مرت معنا سابقاً (الفقرة 16.3)؛ والألدهيدات والكيتونات التي سوف نتعامل معها لاحقاً في هذا الفصل (الفقرة 15.6). ويكون تحضير هاليدات الألكيل، التي تصنع منها كواشف غرينيار وكذلك تحضير الألدهيدات والكيتونات نفسها، ملائم جداً من الكحولات؛ فالطريقة تتضمن اصطناع الكحولات المعقدة من الكحولات الأقل تعقيداً.

وكما سنرى في الفصل 8، يمكن تحضير الكحولات تحضيراً ملائماً من مركبات تحتوي على روابط مزدوجة كربون - كربون بطريقتين: بالأوكسي زأبقة - نزع الزأبقة وبالهيدروبوررة - أكسدة. ويؤدي كلا الطريقتين إلى إضافة الماء إلى الرابطة المزدوجة ولكن بتوجيهين متعاكسين، لذلك فإن الطريقتين تكملان بعضهما بعضاً. وقد أصبحت طريقة حلمهة هاليدات الألكيل محدودة جداً بوصفها طريقة لاصطناع الكحولات لأن الكحولات تكون، عادة، أكثر توافراً من هاليدات الألكيل المقابلة؛ وفعلاً يكون التحضير الأفضل للهاليدات من الكحولات: ولكن ثمة بعض التطبيقات المفيدة لهذه الطريقة كما في الفقرة 13.16، على سبيل المثال.

11.6 تفاعلات الكحول Reactions of alcohols

تتجلى الخواص الكيميائية لكحول، ROH، بزمرته الوظيفية OH–، الزمرة الهيدروكسيلية. فعندما نتعلم كيمياء الكحولات سنتعلم كثيراً عن كيمياء الزمرة الهيدروكسيلية أينما وجدت؛ وسوف نعرف، جزئياً على الأقل، ما الذي نتوقعه من هاليدات الهيدروكسي وحموض الهيدروكسي وألدهيدات الهيدروكسي...الخ.

يمكن أن تتضمن تفاعلات الكحول كسر إحدى رابطتين: الرابطة C–OH وخروج الزمرة OH–؛ أو الرابطة O–H وخروج H–. وأي تفاعل من التفاعلين يمكن أن يشتمل على استبدال، حيث تحل زمرة ما محل الزمرة OH- أو H–، أو حذف حيث تتشكل رابطة مزدوجة.

تسبب الفروق في بنية الزمرة R فروقاً في التفاعلية، وفي بعض الحالات تغير تغيراً ملموساً مسار التفاعل. سوف نرى ما هي تأثيرات البنية هذه في التفاعلية وكيف يمكن تعليلها.

يرد في الجدول التالي بعض أكثر تفاعلات الكحولات أهمية، كما أنها ستناقش في الفقرات التالية.

تفاعلات الكحولات

تشطر الرابطة C---OH

R⫶OH

1. التفاعل مع هاليدات الهيدروجين. مناقش في الفقرتين 6.5 و13.6.

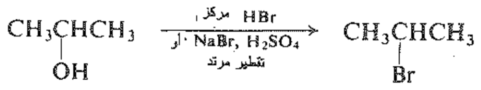
$$R\text{–}OH + HX \longrightarrow R\text{–}X + H_2O$$

قد يعاد ترتيب R

تفاعلية HX: HCl < HBr <HI

تفاعلية ROH: ألليل، بنزيل > 3° > 2° > 1°

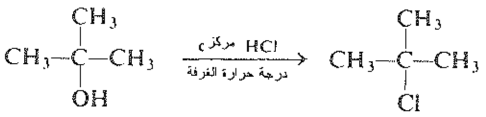
أمثلة:



كحول إيزو البروبيل ‏ ‏ ‏ ‏ بروميد إيزو ابروبيل

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{حرارة}]{HCl,\ ZnCl_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$$

كحول نظامي البنتيل ‏ ‏ ‏ ‏ كلوريد نظامي البنتيل



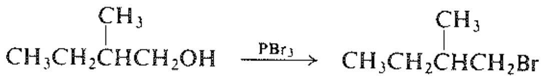
كحول ثالثي البوتيل ‏ ‏ ‏ ‏ كلوريد ثالثي البوتيل

2. التفاعل مع ثلاثي هاليدات الفسفور. مناقش في الفقرة 6.5.

$$3R\text{–}OH + PX_3 \longrightarrow 3R\text{–}X + H_3PO_3$$

$$(PX_3{=}PRr_3, PI_3)$$

مثالان:

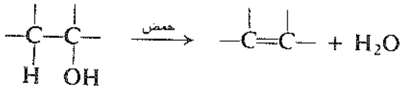


2-متيل-1-البوتانول ‏ ‏ ‏ ‏ 2-متيل-1-برومو البوتان

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{P + I_2} CH_3CH_2I$$

كحول الإتيل ‏ ‏ ‏ ‏ يوديد الإتيل

3. نزع الماء. مناقش في الفقرة 26.8.



ربما تحصل إعادة ترتيب

تفاعلية ROH: °3 > °2 > °1

تشطر الرابطة O---H

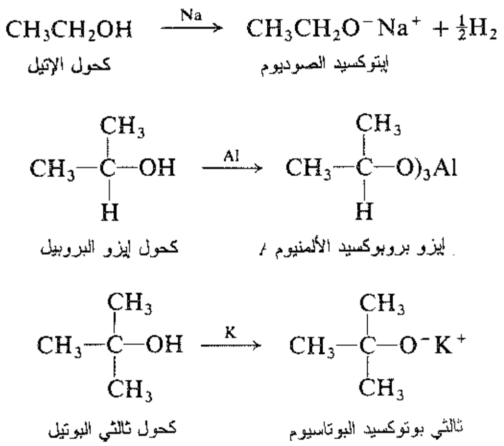
RO-¦-H

4. تفاعل الكحولات بوصفها حموضاً: التفاعل مع المعادن الفعالة. مناقش في الفقرة 12.6.

$RO\text{–}H + M \rightarrow RO^-M^+ + {}^1/_2H_2$ ‏ ‏ M=Na,K,Mg,Al, الخ

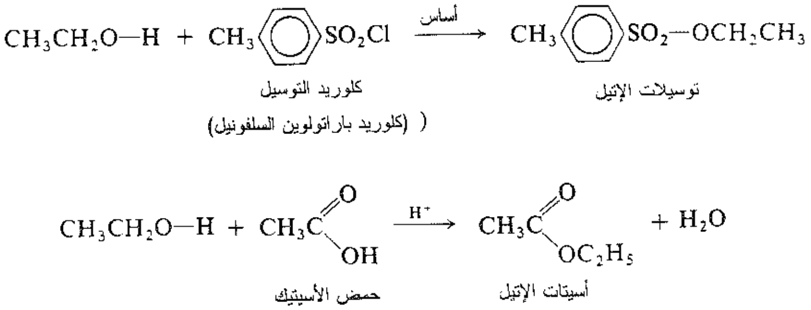
تفاعلية ROH: CH_3OH > °1 > °2 > °3

أمثلة:

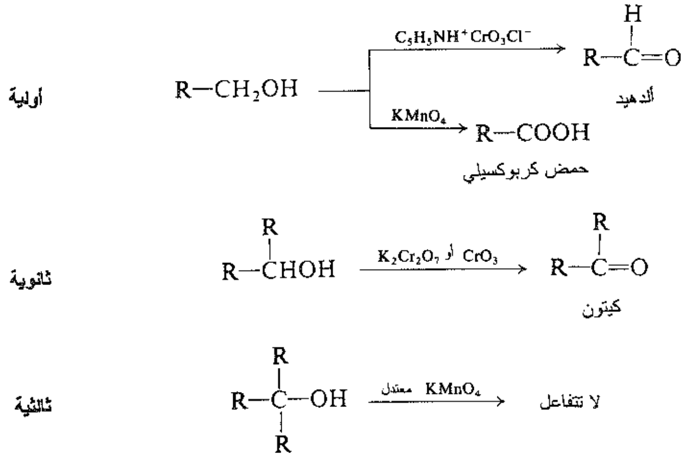


5. تشكل الإستر. مناقش في الفقرتين 14.6 و16.19

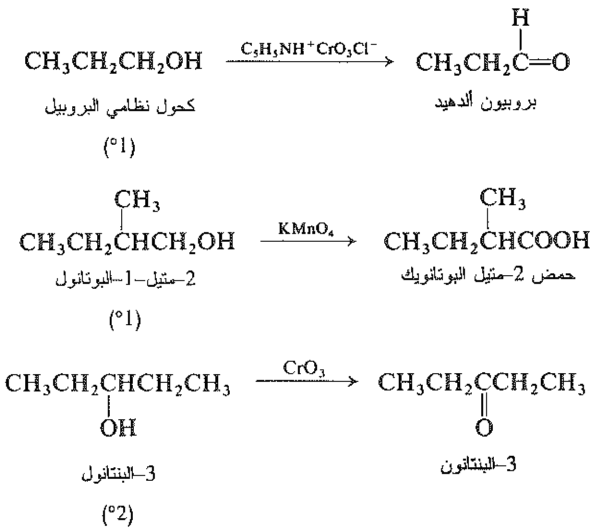
مثالان:



6. أكسدة الكحولات. مناقشة في الفقرة 15.6



أمثلة:



نستطيع أن نرى أن الكحولات تقوم بالعديد من أنواع التفاعلات وتعطي العديد من أنواع المنتجات ويعد كل من هذه التفاعلات، بسبب سهولة الحصول على الكحولات، الطريق الأمثل لصنع نوع خاص من المنتجات. وسنناقش بعضاً من هذه التفاعلات في هذا الفصل؛ كما سنتعرض للتفاعلات الأخرى في فصول لاحقة، حيث نحتاج إليها لاصطناع أنواع أخرى من المركبات.

12.6 الكحولات بوصفها حموضاً وأسساً Alcohols as acids and bases

من بين الخواص الكيميائية المختلفة للكحولات، ثمة خاصتان من الخواص تكون لهما الأولوية على جميع الخواص الأخرى: الحموضة والأساسية. تكمن هذه الخواص، طبعاً، في الزمرة الوظيفية للكحولات: الزمرة الهيدروكسيلية OH-. وهذه الزمرة تشبه الزمرة الهيدروكسيلية في الماء، ذلك المركب الذي نعرفه جيداً. وتعد الكحولات، مثل الماء، حموضاً ضعيفة أو أسساً ضعيفة - وهي قريبة في حموضتها وأساسيتها من الماء.

الأكسجين، بأزواجه الالكترونية غير المشترك بها هو الذي يجعل الكحول أساسياً. فالكحولات، مثل الماء، تكون أساسية إلى حد استقبال بروتون من الحموض القوية، مثل كلوريد الهيدروجين وسلفات الهيدروجين، ومن ثم فإنها تجعل هذه الحموضة تامة التفارق تقريباً نكتب على سبيل المثال:

$$ROH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ROH_2^+ + HSO_4^-$$

الكحول — كحول مبرتن — أساس

أساس أقوى — أساس أضعف

يكون الهيدروجين، في الكحولات، مرتبطاً إلى عنصر الأكسجين الشديد الكهرسلبية. وتسهل قطبية الرابطة O-H خروج البروتون؛ ويستوعب الأكسجين الكهرسلبي الشحنة السالبة من الالكترونات التي يتركها البروتون خلفه.

تظهر حموضة الكحولات في تفاعلها مع المعادن الفعالة حيث يتحرر غاز الهيدروجين.

$$ROH + Na \longrightarrow RONa + {}^{1}/_{2}H2$$

كحول — ألكوكسيدالصوديوم

حمض ضعيف — أساس قوي

وتسمى المنتجات الكوكسيدات: نذكر على سبيل المثال، إيتوكسيد الصوديوم وإيزو بروبوكسيد البوتاسيوم.

والآن ما مدى حموضة الكحولات؟ تكون الكحولات، باستثناء الميتانول، أضعف حموضة، بعض الشيء، من الماء. فعندما يضاف الماء إلى ألكوكسيد يتشكل هيدروكسيد الصوديوم والكحول الوالد. فالحمض الأقوى H–OH، يزيح، الحمض الأضعف، R–OH، من ملحه.

$$RO^{-}Na^{+} + H\text{–}OH \longrightarrow Na^{+}OH^{-} + RO\text{–}H$$

أساس أقوى — حمض أقوى — أساس أضعف — حمض أضعف

وبلغة أخرى، يسحب الأساس الأقوى، RO^-، البروتون بعيداً من الأساس الأضعف؛ فإذا تمسكت RO^- بالبروتون تمسكاً أكثر متانة من تمسك HO^- به، فإن RO–H ينبغي أن يكون حمضاً أضعف من HO–H.

تكون الكحولات، مثل الماء والأمونيا، حموضاً أقوى كثيراً جداً من الألكانات، وهي تزيحها من «أملاحها» بسهولة: تزيحها من كواشف غرينيار على سبيل المثال.

$$ROH + R`MgX \longrightarrow R`H + Mg(OR)X$$

حمض أقوى — حمض أضعف

يمكن، اعتماداً على ما سبق، وضع الكحولات في تسلسل الحموضة نسبة إلى طوائف المركبات الأخرى. وعندما نفعل ذلك فإننا نصل بالضرورة، إلى ترتيب الأساسية النسبية للأسس المترافقة المقابلة.

الحموضات النسبية $RH < NH_3 < ROH < H_2O$

الأساسيات النسبية $R^- > NH_2^- > OR^- > OH^-$

تعد الطريقة، التي شرحناها آنفاً لمقارنة الحموضات، طريقة عامة، وقد استخدمت لتحديد حموضات عدد من الحموض الضعيفة جداً. فأحد المركبات يكون حمضاً أقوى من مركب آخر إذا كان يستطيع إزاحة المركب الثاني من أملاحه.

$$A\text{–}H + B^{-}M^{+} \longrightarrow B\text{–}H + A^{-}M^{+}$$

حمض أقوى — حمض أضعف

دعونا ننظر نظرة أكثر قرباً إلى الحموضات النسبية للكحولات والماء. فالفرق بين الكحول والماء هو، طبعاً، الزمرة الألكيلية. وليس فقط الزمرة الألكيلية هي التي تجعل الكحول أقل حموضة من الماء، بل كلما كانت الزمرة الألكيلية أكبر كانت حموضة الكحولات أقل؟ فالميتانول هو الأقوى حموضة والكحولات الثالثية هي الأضعف حموضة. وقد اعتقد مدة طويلة أن هذا التأثير المضعف للحموضة في الكحولات هو تأثير قطبي: فالمنح الالكتروني لزمر الألكيل يقوي الشحنة السالبة لأيونات الألكوكسيد ويجعلها أسساً أقوى. لكنه وجد أنه في الطور الغازي تكون الحموضات

النسبية للكحولات المختلفة والحموضات النسبية للكحـولات والمـاء معكوسـة؛ ويبـدو واضحـاً هنـا أن زمـر الألكيـل السهلة الاستقطاب تسـاعد علـى استيعاب الشـحنة السـالبة، تمامـاً كمـا تسـاعد علـى اسـتيعاب الشـحنة الموجبـة فـي الكربوكاتيونات (الفقرة 20.5). وتكون الكحولات حموضاً أضعـف مـن المـاء فـي المحلـول ــ حيـث نكـون مهتميـن بالحموضة عادة ـ وهذا هو تأثير التذاوب؛ فالزمرة الكبيرة تتداخل في التآثرات المتبادلة، ثنائي قطب ـ أيون، التي تثبـت الأنيون.

وبما أن الكحول حمض أضعف من الماء، فإن الألكوكسيد لا يحضر بتفاعل الكحول مع هيدروكسـيد الصوديـوم، بل بتفاعل الكحول مع المعدن الفعال نفسه.

تعد الألكوكسيدات كواشف مفيدة جداً. فهي أسـس قويـة ــ أقـوى مـن الهيدروكسـيد ــ ونسـتطيع بتغيـير الزمـرة الألكيلية فيها أن نغير درجات أساسيتها ومسـتلزماتها الفراغيـة وخواصهـا الذوبانيـة. يمكـن بوصفهـا نوكليوفيـلات، أن نستخدم لإدخال زمرة ألكوكسي إلى الجزيئات كما سنرى لاحقاً في هذا الفصل.

مسألة 5.6 أي مركب تتوقع أن يكون الحمض الأقوى:

(أ) كحول β- كلورو الإتيل أم الكحول الإتيلي؟

(ب) الكحول الإيزو البروبيلي أم الكحول سداسي فلورو إيزوالبروبيلي؟

(جـ) الكحول نظامي البروبيلي أم الغليسرول، $HOCH_2CHOHCH_2OH$؟

(د) أي كحول في كل شفع تتوقع أن يكون النوكليوفيل الأقوى؟

مسألة 6.6 أضيف الصوديوم المعدني إلى الكحول ثالثي البوتيل وترك يتفـاعل. وعندمـا اسـتهلك المعـدن، أضيـف بروميد الإتيل إلى المزيج المنتج. وأعطي مزيج التفاعل، عند العمل به، مركباً له الصيغة $C_6H_{14}O$.

(أ) اكتب معادلات جميع التفاعلات.

(ب) ما نوع التفاعل الشائع المتضمن في هذه العملية؟

13.6 تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين. التحفيز الحمضي

Reaction of alcohols with hydrogen halides. Acid catalysis

تشتمل حموضة الكحولات بوضوح على تشطر الرابطة CO–H. دعونا نعود الآن إلى تفاعل يتضمن بوضوح، أيضـاً تشطر الرابطة C–OH.

لقد رأينا أن إحدى طرائق صنع هاليدات الألكيل (الفقرة 6.5) تحدث بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجيـن. دعونا ننظر إلى هذا التفاعل نظرة أكثر قرباً، ليس بوصفه طريقة اصطناعية مهمة فقط، بل بوصفه مثـالاً علـى الاسـتبدال النوكليوفيلي حيث تكون الكحولات ركيزة.

$$\underset{\text{كحول}}{R\text{–}OH} + HX \longrightarrow \underset{\text{هاليد ألكيل}}{RX} + H_2O$$

وعندما نفعل ذلك فإننا سوف نرى شيئاً جديداً تماماً بالنسبة لنا: كيف أننا نستطيع تحويل زمرة سـيئة جـداً كزمـرة

مغادرة إلى زمرة مغادرة جيدة جداً وبصورة آنية، ولا يحتاج الأمر إلى صب محلول من زجاجة في حوجلة.

تتفاعل الكحولات بسهولة مع هاليدات الهيدروجين وتعطي هاليدات الألكيل وماء. ويجري التفاعل إما بإمرار غاز هاليد الهيدروجين الجاف في الكحول أو بتسخين الكحول مع الحمض المائي المركز. يتولد بروميد الهيدروجين، في بعض الأحيان، بتفاعل حمض الكبريت مع بروميد الصوديوم، بوجود الكحول.

يتطلب هاليد الهيدروجين الأقل تفاعلية HCl، على وجه العموم، وجود كلوريد الزنك للتفاعل مع الكحولات الأولية والثانوية: ومن جهة ثانية يمكن أن يتحول كحول ثالثي البوتيل الشديد التفاعلية إلى كلوريد إذاً، ببساطة، يخض مع حمض الهيدروكلوريك المركز في درجة حرارة الغرفة. نذكر على سبيل المثال:

$$CH\cdot CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{NaBr, } H_2SO_4\text{، حرارة}]{\text{HBr جاف أو}} CH_3CH_2CH_2CH_2Br$$

كحول نظامي البوتيل — بروميد نظامي البوتيل

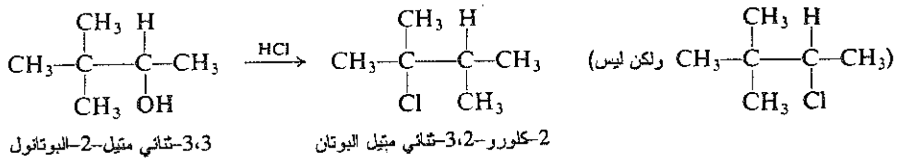
$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{حرارة}]{HCl + ZnCl_2} CH_3CH_2CH_2Cl$$

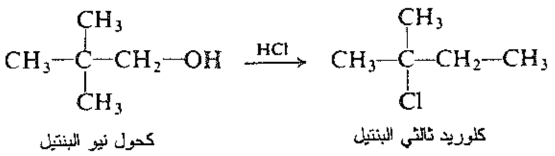
كحول نظامي البروبيل — كلوريد نظامي البروبيل

دعونا نسرد الحقائق المعروفة عن التفاعل بين الكحولات وهاليدات الهيدروجين.

(أ) يتحفز التفاعل بالحموض. فعلى الرغم من أن هاليدات الهيدروجين المائية نفسها حموض قوية، فإن إضافة حمض كبريت يسرع تشكل هاليدات الألكيل.

(ب) تحدث إعادة ترتيب الزمرة الألكيلية باستثناء معظم الكحولات الأولية. لا تمتلك الزمرة الألكيلية، في هاليد، دوماً البنية نفسها التي تمتلكها الزمرة الألكيلية في الكحول الوالد. فعلى سبيل المثال:





نرى أن الهالوجين لا يرتبط دوماً مع الكربون الذي حمل في الأصل الهيدروكسيل (المثال الأول): وقد يختلف الهيكل الكربوني عما هو عليه في مادة البدء (المثال الثاني).

من جهة ثانية، تعطي معظم الكحولات الأولية مردوداً عالياً من الهاليدات الأولية من غير إعادة ترتيب، كما هو مبين فيما سبق في حالة نظامي البروبيل ونظامي البوتيل.

(جـ) يكون ترتيب تفاعلية الكحولات تجاه HX كما يلي:

$3° > 2° > 1° < CH_3$. تتناقص التفاعلية خلال معظم السلاسل (وهذا الترتيب هو أساس اختبار لوكاس، الفقرة 22.6) وتمر عبر قيمة صغرى عند °1 ثم ترتفع ثانية عند CH_3.

ماذا تقدم لنا الحقائق التي ذكرناها آنفاً عن آلية التفاعل بين الكحولات وهاليدات الهيدروجين؟

يقترح التحفيز بالحمض أن الكحول المبرتن ROH_2^+ يكون موجوداً في التفاعل. كما يقترح حدوث إعادة الترتيب أن الكاربوكاتيونات تكون مركبات متوسطة في التفاعل ـ علماً أنها لا تكون كذلك في حالة الكحولات الأولية. وتكون فكرة الكاربوكاتيونات مدعومة بقوة في ترتيب تفاعلية الكحولات، الذي يكون متوازياً مع استقرار الكاربوكاتيونات ـ باستثناء حالة المتيل.

واعتماداً على هذه المعطيات يمكننا صياغة الآلية التالية: يستقبل الكحول (الخطوة 1) أيون الهيدروجين:

S_N1:

$$R{-}OH + HX \rightleftharpoons R{-}OH_2^+ + :X^- \qquad (1)$$

الكل عدا الميتانول

$$R{-}OH_2^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O: \qquad (2)$$

وأغلب الكحولات الأولية °1

$$R^+ + :X^- \longrightarrow R{-}X \qquad (3)$$

ويشكل كحولاً مبرتناً، يتفارق (الخطوة 2) إلى ماء وكاربوكايتون؛ ويتحد الكاربوكاتيون بعدئذ (الخطوة 3) مع أيون الهاليد (ليس ضرورياً أن يكون الأيون المتشكل في الخطوة 1) ويشكل هاليد الألكيل.

وإذا نظرنا إلى الآلية التي كتبناها، فإننا نعرف ما هو هذا التفاعل: انه تفاعل استبدال نوكليوفيلي، ويكون الكحول المبرتن هو الركيزة وأيون الهاليد هو النوكليوفيل. وحالما نعرف نوع التفاعل فإن المعطيات الأخرى تكون مؤيدة له.

تشكل مجموعة المعادلات الخاصة المكتوبة سابقاً، طبعاً، الآلية S_N1 من أجل الاستبدال. ولا تخضع الكحولات الأولية إلى إعادة الترتيب وذلك لأنها، ببساطة، لا تتفاعل وفق هذه الآلية. فهي بدلاً من ذلك تتفاعل وفق الآلية S_N2 البديلة:

S_N2: أغلب الكحولات الأولية والميتانول

$$:X^- + R{-}OH_2^+ \longrightarrow \left[\overset{\delta-}{X}\cdots R\cdots \overset{\delta+}{O}H_2\right] \longrightarrow X{-}R + H_2O:$$

يعد ما نراه هنا مثالاً آخراً على تلك الخاصة من خواص الاستبدال النوكليوفيلي: انزياح في جزيئية التفاعل يحدث، في هذه الحالة، بين الكحولات الثانوية °2 والكحولات الأولية °1. ويتأكد هذا الإنزياح من حقيقة أن التفاعلية تمر عبر نهاية صغرى عند الكحولات الأولية °1 وتزداد ثانية عند المتيل.

دعونا ننظر نظرة عامة إلى ما يحتمل حدوثه هنا بدءاً من النهاية المتيلية للسلسلة. تكون الركيزة المتيلية أقل مقدرة على التحلل اللامتجانس وتكون أكثر انفتاحاً تجاه الهجوم النوكليوفيلي؛ فهي تتفاعل وفق التفاعل S_N2 الكامل النضج. وتفعل الركائز الأولية الشيء نفسه لكنها، بسبب الإعاقة الفراغية الأكبر، تتفاعل بسرعة أقل من المتيل. أما الركائز الثانوية فإنها تعطي إعاقة فراغية أكبر لكنها تكون أكثر مقدرة على تشكيل الكاربوكاتيونات. ويكون التحلل اللامتجانس، من أجل هذه الركائز أسرع من الهجوم النوكليوفيلي الذي يقوم به أيون الهاليد فتتغير الآلية إلى S_N1. ومع تغير الآلية تبدأ السرعة بالإرتفاع. وتتفاعل الركائز الثالثية، أيضاً، وفق الآلية S_N1؛ فهي تتفاعل أسرع من الركائز الثانوية بسبب التشتت الأكبر للشحنة، في الكاربوكاتيونات الابتدائية.

لقد ناقشنا حتى الآن هذا التفاعل بعبارات التصنيف المهم جداً للركائز على أنها 1° أو 2° أو 3°. ولكن ينبغي أن نتذكر دائماً أنه ليس هذا التصنيف ـ كما هو ـ هو المهم. بل أنها العوامل الفاعلة فعلاً في هذا التفاعل: الأعاقة الفراغية تجاه الهجوم النوكليوفيلي وتشتت الشحنة في الكاربوكاتيون الابتدائي. تكون هذه العوامل ـ من بين أشياء أخرى ـ سبباً للعلاقة بين 1° و 2° و 3° والتنافس S_N2 ـ S_N1. كما أنها تقوم بأكثر من ذلك، فهي تستطيع جعل ركيزة أحد الأصناف تتصرف كأنها ركيزة صنف آخر؛ ويكون هذا السلوك مفهوماً إذا تفحصنا ببساطة البنى المعينة. دعونا ننظر في اثنين من مثل هذه الأمثلة.

يتفاعل كحول النيوبنتيل، كما هو مبين فيما سبق، مع إعادة ترتيب كاملة تقريباً مبيناً أنه على الرغم من كونه أولياً، فإنه يتبع آلية الكاربوكاتيون. وهذا مخالف لمبدئنا العام، لكنه يسهل تعليل ذلك. فعلى الرغم من أن النيوبنتيل زمرة أولية فإنها زمرة ضخمة جداً وكما رأينا (الفقرة 14.5) تخضع الركائز النيوبنتيلية إلى التفاعلات S_N2 ببطء شديد. وتشكل كاتيون النيوبنتيل هنا بطيء أيضاً، لكنه مع ذلك أسرع بكثير من التفاعل البديل الثنائي الجزيء.

أما مثالنا الآخر فهو 1ـكلورو-2ـبروبانول. فعلى الرغم من أنه كحول ثانوي من الناحية التقنية إلا أنه يتفاعل مع هاليدات الهيدروجين ببطء «غير عادي» وبسرعة تقارب سرعة تفاعل كحول أولي. نحن في هذه المرة نتعامل ليس مع التأثير الفراغي بل مع التأثير القطبي.

$$\underset{\text{1-كلورو-2-البروبانول}}{ClCH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3} + HX \longrightarrow \underset{\text{1-كلورو-2-هالو البروبان}}{ClCH_2-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-CH_3} + H_2O$$

فسرعة التفاعل S_N1 تعتمد، كما رأينا (الفقرة 21.5) على استقرارية الكاربوكاتيون الذي يتشكل. دعونا نقارن، عندئذ، كاتيون 1ـكلورو-2ـبروبيل مع كاتيون ثانوي بسيط، هو على سبيل المثال كاتيون إيزو البروبيل. فالكلور الكهرسلبي يمتلك تأثير تحريضياً ساحباً للالكترونات. وهذا التأثير كما رأينا (الفقرة 20.5) يقوي الشحنة الموجبة على الكربون المعوز الكترونياً ويجعل الكاربوكاتيون أقل استقراراً. وهذا السحب الالكتروني نفسه يقلل استقرار الكاتيون الابتدائي في الحالة الانتقالية، ويرفع الـ E_{act} ويبطئ التفاعل.

$$\underset{\text{كاتيون إيزو البروبيل}}{CH_3-\underset{\oplus}{CH}-CH_3} \qquad \underset{\text{كاتيون 1-كلورو-2-البروبيل}}{Cl\leftarrow CH_2-\underset{\oplus}{CH}-CH_3}$$

كلور ساحب للالكترونات

يثبت الشحنة،

كاتيون غير مستقر

دعونا نعود الآن إلى الفكرة الأكثر أهمية بالنسبة لنا في تفاعل الكحول مع هاليدات الهيدروجين: التحفيز الحمضي. ما الذي يفعله الحمض؟ يحول الحمض الكحول، في الخطوة الأولى، إلى كحول مبرتن يعد الركيزة التي تخضع فعلياً للاستبدال. وفي غياب الحمض سوف يتطلب الاستبدال ـ بأي من الآليتين ـ فقدان أيون الهيدروكسيد؛ وهو أساس قوي وزمرة سيئة المغادرة جداً.

$$R{-}OH_2^{\oplus} \longrightarrow R^{\oplus} + H_2O$$ سهل

أساس ضعيف:
زمرة جيدة المغادرة

$$R{-}OH \longrightarrow R^{\oplus} + OH^{-}$$ صعب

أساس قوي:
زمرة سيئة المغادرة

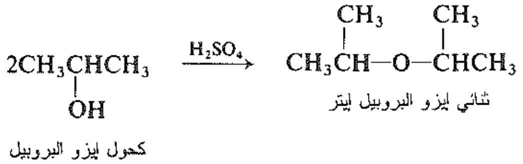
ومن جهة أخرى يتضمن الاستبدال في حالة كحول مبرتن، بوصفه ركيزة، فقدان الماء: وهو أساس ضعيف وزمرة مغادرة جيدة. وتتضمن برتنة الكحول توازن حمض ـ أساس يحدث آنياً عند مزج الكواشف. وتغير الزمرة السيئة المغادرة إلى جيدة جداً وتسمح بحدوث التفاعل. وتشير الدلائل إلى أن انفصال أيون الهيدروكسيد من كحول لا يحدث مطلقاً تقريباً؛ فالتفاعلات المتضمنة تشطر الرابطة C–O في كحول يبدو أنها تحتاج في كل حالة تقريباً إلى تحفيز حمضي الغرض منه، كما هنا، تشكيل كحول مبرتن.

تخضع الكحولات إذاً، مثل هاليدات الألكيل إلى استبدال نوكليوفيلي وفق الآليتين S_N2 وS_N1، إلا أن الكحولات تميل أكثر نحو الآلية الأحادية الجزيء. ونستطيع أن نرى، بطريقة عامة، لماذا يكون الأمر كذلك. فلكي يخضع الكحول إلى استبدال ينبغي أن يكون مبرتناً وهذا يتطلب وسطاً حمضياً. وقد رأينا أن التفاعل S_N2 يكون أفضل باستخدام نوكليوفيل قوي وهذا الأمر ملائم تماماً في حالة تفاعلات هاليدات الألكيل. لكننا لا نستطيع امتلاك نوكليوفيل قوي ـ أساس قوي ـ موجودفي الوسط الحمضي اللازم لبرتنة الكحول؛ فأي أساس أقوى من الكحول نفسه سوف يصبح مبرتناً وذلك على حساب الكحول. وإذا انحصر الأمر، عندئذ، بالتفاعل مع كواشف ضعيفة الأساسية وضعيفة النوكليوفيلية فإن الكحولات تتفاعل بشكل رئيسي وفق آلية الكربوكاتيون.

لقد أشير في مقدمة هذا الفصل إلى أن البرتنة تعد، طبعاً، التأثير التحفيزي الأكثر أهمية ــ وبساطة ــ في الكيمياء العضوية. ففي وجود حمض يتبرتن العديد من أنواع الذرات الموجودة في المركبات العضوية إلى درجة كبيرة؛ يتبرتن الأكسجين والنتروجين والكبريت وحتى الكربون، في بعض الأحيان. وكما سنرى في كل فصل من فصول هذا الكتاب تقريباً أن هذه البرتنة تمارس تأثيرات قوية في أنواع عديدة من التفاعلات المتضمنة تقريباً كل صنف من المركبات.

مسألة 7.6 لا يمكن تحضير كلوريد نيو البنتيل من الكحول، بسبب الميل الشديد لكاتيون نيو البنتيل لإعادة الترتيب. كيف يمكن إذاً تحضير كلوريد نيو البنتيل؟

مسألة 8.6 يمكن أن يستحصل ثنائي إيزوبروبيل الإيتر (i–Pr_2O) عند تسخين الكحول الإيزوبروبيلي بوجود H_2SO_4.



(أ) بين جمع خطوات الآلية أو الآليات الممكنة لتشكيل هذا المنتج. (ب) إلى أي صنف من التفاعلات ينتمي هذا التفاعل؟

14.6 تشكل سلفونات الألكيل Formation of alkyl sulfonates

تعد الكحولات الأسلاف لتنوع كبير من المركبات فقدت منها الزمرة OH-: استبدلت ببعض الزمر الأخرى مثل الهاليدات؛ أو حذفت مع تشكل رابطة مزدوجة (الفصل 8). ولا يتحقق هذا الفقد للزمرة OH- مباشرة، بخطوة واحدة: بل ينبغي أن يتحقق بشكل غير مباشر بتحويل الكحول بداية إلى شيء ما آخر؛ ينبغي تحويل الزمرة سيئة المغادرة جداً إلى زمرة مغادرة جيدة. وأبسط طريق لفعل ذلك تمر عبر البرتنة. ولكن، كما رأينا فيما سبق، يحدد الوسط الحمضي اللازم للبرتنة اختيارنا الكواشف لتنحصر بالنوكليوفيلات الضعيفة والأسس الضعيفة؛ ويميل التفاعل؛ تحت هذه الشروط، للحدوث بوساطة الكاربوكاتيونات ومن ثم فإن احتمال إعادة الترتيب يكون مرجحاً.

ثمة طريق آخر، على أية حال، لتغيير OH- إلى زمرة مغادرة جيدة؛ أكثر مشقة من البرتنة لكنها تمتاز بميزات مهمة معينة. ويتضمن هذا الطريق تحويل الكحول إلى إسترات معينة هي سلفونات الألكيل، $ArSO_2OR$.

تتعلق حموض السلفونيك بحمض الكبريت وهي مثل حمض الكبريت تعد حموضاً قوية. وتكون أنيوناتها، السلفونات، أسساً ضعيفة ومن ثم فإنها زمر مغادرة جيدة. ونتيجة لذلك تخضع سلفونات الألكيل إلى الاستبدال النوكليوفيلي.

$$ArSO_3H \rightleftharpoons ArSO_3^- + H^+$$

حمض سلفونيك — أنيون سلفونات

حمض قوي — أساس ضعيف

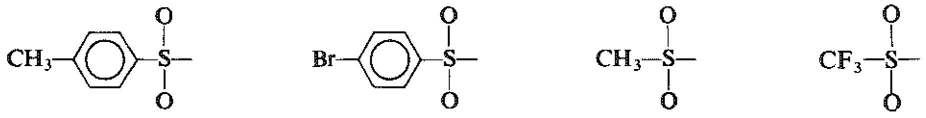
(والحذف) بالأسلوب نفسه، الذي تخضع له هاليدات الألكيل، إلى حد كبير. وتستخدم سلفونات الألكيل في معظم الأحيان في دراسة الآليات ولكنها تستخدم، في بعض الأحيان، في الاصطناع أيضاً.

$$ArSO_2O{-}R \;+\; :Z \longrightarrow R{-}Z + ArSO_3^-$$

سلفونات الألكيل — نوكليوفيل — أنيون سلفونات
أساس ضعيف:
زمرة مغادرة جيدة

إن إسترات السلفونيك الأعم استخداماً هي إسترات حمض *p*-تولوين سلفونيك: *p*-تولوين سلفونات.

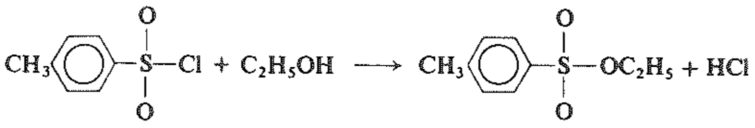
ويختزل اسم زمرة بارا تولوين سلفونيل، في أغلب الأحيان، إلى توزيل (Ts) وتصبح عندئذ بارا تولوين سلفونات باسم توزيلات (TsOR).



توسيل أو *Ts* — بروسيل أو *Bs* — ميسيل أو *Ms* — تريفيل أو *Tf*

تحتوي زمرتا التوزيل والبروزيل على حلقة عطرية. وسوف نفهم كيمياء هذه الحلقة فيما بعد؛ وما نحتاجه، الآن، هو فقط معرفة أنها غير ذات تفاعلية تجاه الكواشف المستخدمة هنا. وثمة زمرتان من الزمر المبينة تكون زمراً أليفاتية بسيطة مشتقة من حمض ميتان السلفونيك (CH_3SO_2OH)، وحمض ثلاثي فلورو ميتان السلفونيك (CF_3SO_2OH).

تصنع سلفونات الألكيل بسهولة من الكحولات، مثل هاليدات الألكيل. نذكر على سبيل المثال:



TsCl — كلوريد بارا تولوين السلفونيل — كلوريد التوسيل

$TsOC_2H_5$ — بارا تولوين سلفونات الإتيل — توسيلات الإتيل

تمتاز سلفونات الألكيل بميزة حقيقية جداً على هاليدات الألكيل في التفاعلات التي تكون الكيمياء الفراغية فيها مهمة؛ ولا تكمن هذه الميزة كثيراً في تفاعلات سلفونات الألكيل بل تكمن في تحضيرها. وسواء استخدمنا هاليد الألكيل أو سلفونات الألكيل وسواء أخضعناها إلى استبدال أم حذف يكون الكحول نقطة دراستنا البدء، بشكل أكيد تقريباً. فالسلفونات ينبغي أن تحضر من الكحول؛ أما الهاليد فيكون متوافراً دائماً تقريباً. وفي مرحلة الكحول يجري أي تفريق أو فصل أي متماكبات لا متخايلة؛ يحول الكحول، عندئذ، إلى هاليد أو سلفونات ويجري التفاعل الذي ندرسه وتفحص المنتجات.

ينبغي أن يتضمن أي تحضير لهاليد من كحول كسر الرابطة كربون ـ أكسجين ومن ثم فإنه يكون مصحوباً بانقلاب كيميائي فراغي قوي الاحتمال وبإمكانية الرسمزة.

$$R \vdots O-H \xrightarrow{HX \text{ أو } PX_3} R-X$$

ومن جهة أخرى، لا يتضمن تحضير السلفونات كسر الرابطة كربون ـ أكسجين ومن ثم فإن هذا التحضير يحدث مع انخفاض كامل؛ فعندما نجري تفاعلاً مع هذه السلفونات فإننا نعرف بالضبط بماذا قد بدأنا.

$$R-O \vdots H + Cl-\underset{O}{\overset{O}{S}}-Ar \longrightarrow R-O-\underset{O}{\overset{O}{S}}-Ar$$

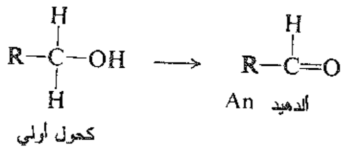
يعد تحويل الكحولات إلى السلفونات مثالياً كطريق لتغيير الزمرة OH- في كحول إلى زمرة مغادرة جيدة، فإننا لا نحدث اضطراباً في الكيمياء الفراغية لزمرة الألكيل. ونستطيع تغيير بنية زمرة السلفونات وبالتالي تغيير مقدرة مغادرتها ضمن مجال واسع جداً. وعلى الرغم من أن برتنة الكحولات تولد أيضاً زمرة مغادرة جيدة، فإنها تحدد خيارنا للكواشف وتجعله مقصوراً على تلك التي تنسجم مع الوسط الحمضي؛ لكننا نستطيع جعل السلفونات تتفاعل تقريباً مع أي نوكليوفيل أو أساس باستخدامها.

مسألة 9.6 إذا كنت تحضر توزيلات ـ ثانوي ـ البوتيل من كحول ذي [α] +6.9°. وعند حلمهة هذا الإستر تجد أنه يعطي كحولاً ثانوي البوتيل ذا [α] −6.9°. ماذا تستطيع أن تقول (إذا كان ثمة ما يقال) حول الكيمياء الفراغية لخطوة الحلمهة وذلك دون معرفة تشكيل الكحول الأولي أو نقاوته الضوئية؟

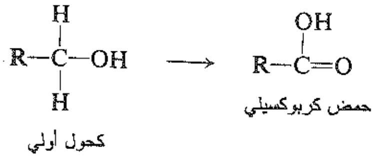
15.6 أكسدة الكحولات Oxidation of alcohols

تتضمن أكسدة الكحول فقدان واحد أو أكثر من الهيدروجينات (الهيدروجينات −α) الموجودة لدى الكربون الحامل للزمرة OH−. ويعتمد نوع المنتج المتشكل على عدد هذه الهيدروجينات −α التي يحتويها الكحول أي يعتمد على ما إذا كان الكحول أولياً أم ثانوياً أم ثالثياً.

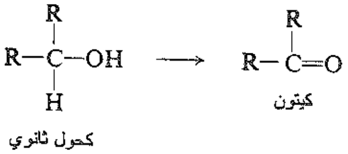
فالكحول الأولي يحتوي على هيدروجينين ‎-α‏ ويستطيع إما فقدان واحد منها ليشكل ألدهيداً.



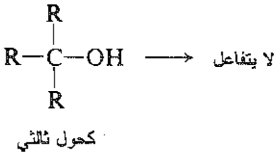
أو فقدان كليهما ليشكل حمضاً كربوكسيلياً.



(وفي شروط معينة، كما سنرى لاحقاً، يستطيع الألدهيد نفسه أن يتأكسد إلى حمض كربوكسيلي.).
ويستطيع الكحول الثانوي أن يفقد هيدروجينه ‎-α‏ الوحيد ويشكل كيتوناً.



أما الكحول الثالثي فإنه لا يحتوي على هيدروجينات ‎-α‏ ومن ثم فإنه لا يتأكسد. (وعلى أي حال فإن عاملاً مؤكسداً حمضياً يستطيع نزع الماء من الكحول وتحويله إلى ألكن ثم يؤكسد هذا الألكن).



تعد منتجات الأكسدة هذه ـ الألدهيدات والكيتونات والحموض الكربوكسيلية ـ جديدة علينا ويكفي في هذه المرحلة أن نتعرف على بنيتها. وكما سنرى، فيما بعد، تكون هذه المركبات عظيمة الأهمية كما أن تحضيرها من أكسدة الكحولات يعد جزءاً جوهرياً من الاصطناع العضوي.

يزداد عدد العملاء المؤكسدة المتاحة للكيميائي العضوي بسرعة كبيرة جداً. ويركز، كما في جميع الطرائق الاصطناعية، على تطوير كواشف عالية الانتقائية، تفعل فعلها فقط في زمرة وظيفية واحدة في جزيء معقد وتترك الزمر الوظيفية الأخرى دون أن تمس. ومن بين الكواشف التي تستخدم لأكسدة الكحولات، نستطيع أن نأخذ بالحسبان فقط الكواشف الأكثر شيوعاً، أي تلك التي تحتوي على Mn(VII) أو Cr(VI). فالمنغنيز السباعي التكافؤ يستخدم على شكل برمنغنات البوتاسيوم، $KMnO_4$. كذلك يستخدم استخداماً واسعاً الكروم السداسي التكافؤ، حمض الكروميك

بشكل جوهري، وبصورة جاهزة للاستخدام: $K_2Cr_2O_7$ المائي والحمضي وCrO_3 في حمض الأسيتيك الثلجي وCrO_3 في البيريدين والخ.

تنجز أكسدة الكحول الأولي إلى حمض كربوكسيلي، عادة، باستخدام برمنغنات البوتاسيوم. (يحصل على أفضل مردود إذا ما تركت البرمنغنات والكحول بعضها مع بعض في مذيب غير قطبي بوجود حفاز انتقالي الطور، الفقرة 7.7). وعندما ينجز التفاعل يرشح المحلول المائي لملح البوتاسيوم الذواب للحمض الكربوكسيلي ويفصل عن MnO_2، ويحرر الحمض الكربوكسيلي بإضافة حمض معدني أقوى.

$$\underset{\text{كحول أولي}}{RCH_2OH} + \underset{\text{بنفسجي}}{KMnO_4} \longrightarrow \underset{\text{يذوب في الماء}}{RCOO^-K^+} + \underset{\text{بني}}{MnO_2} + KOH$$

$$\downarrow H^+$$

$$\underset{\substack{\text{حمض كربوكسيلي} \\ \text{لا يذوب في الماء}}}{RCOOH}$$

تنجز أكسدة الكحولات إلى مرحلة الألدهيد أو الكيتون، عادة، باستخدام Cr(VI) بشكل من الأشكال التي شرحت سابقاً. وتجري أكسدة الكحولات الثانوية إلى كيتونات مباشرة، على وجه العموم.

$$\underset{\text{كحول ثانوي}}{R{-}CH(R')OH} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 \text{ أو } CrO_3} \underset{\text{كيتون}}{R{-}C(R'){=}O}$$

وبما أن الألدهيدات حساسية للأكسدة اللاحقة، فإن تحويل الكحولات الأولية إلى الدهيدات يمكن أن يكون عسيراً. ويعد كلورو كرومات البيريدينيوم ($C_5H_5NH^+CrO_3Cl^-$) الذي يتشكل من التفاعل بين حمض الكروميك وكلوريد البيريدينيوم (الفقرة 11.30) واحداً من أفضل وأكثر الكواشف ملاءمة لهذا الغرض.

$$RCH_2OH \xrightarrow[\text{في } CH_2Cl_2]{C_5H_5NHCrO_3Cl} RCHO + Cr^{3+}$$

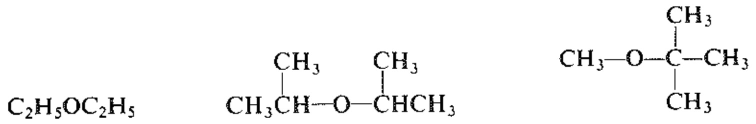
سنرى لاحقاً اثنين من الكواشف المستخدمة لأكسدة أنواع خاصة من الكحولات: (أ) الهيبوهاليت (الفقرة 21.18) و(ب) حمض فوق يوديك (الفقرة 22.18).

الإيثرات ETHERS

16.6 بنية الإيثرات وتسميتها Structure and nomenclature of ethers

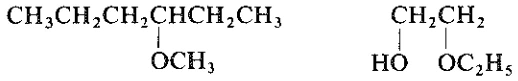
الإيثرات مركبات لها الصيغة العامة R–O–R أو Ar–O–R أو Ar–O–Ar. (Ar هي زمرة فنيل أو زمرة عطرية أخرى).

لتسمية الإيثرات نسمي، عادة، الزمرتين المرتبطتين إلى الأكسجين ونلحق اسميهما بكلمة إيتر:



ثالثي بوتيل متيل الإيتر — ثنائي بروبيل الإيتر — ثنائي إتيل الإيتر

وإذا لم يكن اسم إحدى الزمرتين بسيطاً فإن المركب يمكن أن يسمى بصفته مشتق ألكوكسي:

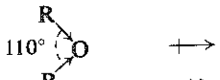


2–إيتوكسي الإيتانول — 3–ميتوكسي الهكسان

وإذا كانت الزمرتان متماثلتين يقال إن الإيتر متناظر (على سبيل المثال ثنائي إتيل إيتر وثنائي إيزوبروبيـل إيـتر)؛ وإذا كانت الزمرتان مختلفتين فإن الإيتر يكون غير متناظر (على سبيل المثال ثالثي بوتيل متيل إيتر).

17.6 الخواص الفيزيائية للإيترات Physical properties of ethers

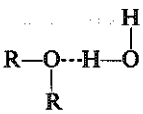
بما أن الزاوية C–O–C لا تساوي 180°، فإن عزمي ثنائي القطب للرابطتين C–O لا يفنيان بعضهما البعض؛ وبالتالي تملك الإيترات عزم ثنائي قطب صغير (على سبيل المثال D 1.18 من أجل ثنائي إتيل إيتر).



عزم ثنائي قطب

لا تؤثر هذه القطبية الضعيفة تأثيراً ملموساً في نقـط غليـان الإيـترات التـي تكـون مماثلـة تقريبـاً لنفـس نقـط غليـان الألكانات التي تمتلك وزناً جزيئياً مشابهاً وأخفض كثيراً من نقط غليان الكحولات المماكبة. قارن، على سبيل المثال، نقط غليان نظامي الهبتان (98°س) ومتيل نظامي بنتيل الإيـتر (100°س) وكحـول نظـامي هكسـيل (157°س). فـالربط الهيدروجيني الذي يشد جزيئات الكحول بقوة بعضها إلى بعض لا يكون ممكناً من أجل الإيترات طالمـا أنهـا تحتـوي على هيدروجين مرتبط إلى كربون فقط (الفقرة 5.6).

تظهر الإيترات، من جهة أخرى، ذوبانية في الماء يمكن مقارنتها مع ذوبانية الكحولات، فكل من ثنائي إتيـل الإيـتر وكحول نظامي البوتيل، على سبيل المثال، ذوابان في المـاء بـالمقدار نفسـه تقريبـاً 8 غ فـي كـل 100غ مـاء. ونرجـع ذوبانية الكحولات الأخفض في الماء إلى الربط الهيدروجيني بين جزيئات الماء وجزيئـات الكحـول. وتحـدث ذوبانيـة الإيترات في الماء بالطريقة نفسها: بوساطة أشفاع الإلكترونات غير المشترك بهـا الموجـودة لـدى الأكسـجين، حيـث تستطيع الإيترات تقبل الروابط الهيدروجينية المقدمة من الماء.



18.6 المصادر الصناعية للإيترات. نزع الماء من الكحولات

Industrial sources of ethers. Dehydration of alcohols

ثمة عدد من الإيترات المتناظرة التي تحتوي على زمر ألكيلية أخفض تحضر على نطاق واسع لاستخدامها بصورة رئيسة كمذيبات. ويعد ثنائي إتيل الإيتر أعظمها أهمية وهو المذيب الشهير الذي نستخدمه في عمليات الاستخلاص وفي تحضير كواشف غرينيار؛ من بين الإيترات الأخرى المهمة نذكر ثنائي إيزوبروبيل الإيتر ونظامي بوتيل الإيتر.

تحضر هذه الإيترات بتفاعلات الكحولات المقابلة مع حمض الكبريت. وبما أن جزيء ماء واحد يفقد لكل زوجين من جزيئات الكحول فإن التفاعل يعد نوعاً من نزع الماء.

$$2R\text{–}O\text{–}H \xrightarrow{H_2SO_4\text{، تسخين}} R\text{–}O\text{–}R + H_2O$$

الجدول 3.6 : الإيترات

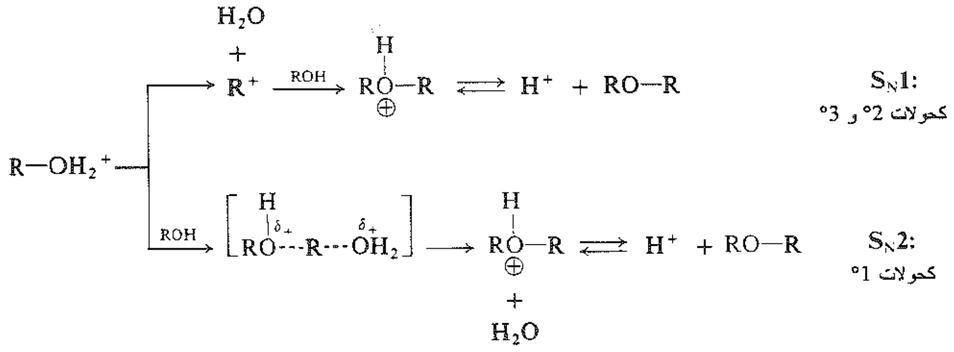
الاسم	ن.ا °س	ن.غ °س	الاسم	ن.ا °س	ن.غ °س
ثنائي متيل إيتر	−140	−24	الأنيسول	−37	154
ثنائي إتيل إيتر	−116	34.6	(متيل فنيل الإيتر)		
ثنائي نظامي البروبيل إيتر	−122	91	الفينيتول	−33	172
ثنائي إيزو البروبيل إيتر	−60	69	(إتيل فنيل الإيتر)		
ثنائي نظامي البوتيل إيتر	−95	142	ثنائي فنيل الإيتر	27	259
ثنائي فينيل الإيتر	–	35	1،4–الديوكسان	11	101
ثنائي ألليل الإيتر	–	94	رباعي الهيدروفوران	−108	66

وكما سنرى قريباً (الفقرة 26.8) يخضع الكحول إلى نوع آخر من نزع الماء، يشتمل على حذف، ويعطي ألكنات. ويكون نزع الماء من الكحولات وتحولها إلى إيترات بدلاً من الألكنات محكوماً باختيار شروط التفاعل. فعلى سبيل المثال يحضر الإيتيلين بتسخين الكحول الإتيلي مع حمض الكبريت المركز حتى الدرجة 180°س؛ أما ثنائي إتيل الإيتر فإنه يحضر بتسخين مزيج الكحول الإتيلي وحمض الكبريت المركز حتى الدرجة 140°س وفي هذه الحالة يضاف الكحول باستمرار لإبقائه موجوداً بكمية زائدة.

يقتصر نزع الماء، على وجه العموم، على تحضير الإيترات المتناظرة لأنه، كما يمكن أن نتوقع، تؤدي تركيبةٌ من كحولين إلى مزيج من ثلاثة إيترات، عادة.

يعد تشكل الإيتر بنزع الماء مثالاً على الاستبدال النوكليوفيلي ويقوم الكحول، في هذه الحالة، بدورين: يعد جزيء الكحول المبرتن هو الركيزة، كما يعد جزيء كحول آخر نوكليوفيلاً. وقد يكون التفاعل S_N1 أو S_N2، ويعتمد ذلك على ما إذا كان الجزيء المبرتن يفقد الماء قبل هجوم جزيء الكحول الآخر أو بالتزامن مع الهجوم. ويحتمل أن تتبع

$$R{-}OH + H^+ \rightleftharpoons R{-}OH_2^+$$



الكحولات 2° و 3° النمط S_N1. ومن جهة ثانية، يعطي كحول نظامي بوتيل ثنائي نظامي بوتيل الإيتر من غير إعادة ترتيب ومن ثم، على الأرجح، من غير كاربوكاتيونات متوسطة؛ ويبدو جلياً أن الكحولات 1° هي الأقل مقدرة على تشكيل كاربوكاتيونات ولكنها هي الأكثر عرضة لهجوم جانبي خلفي بعد سلوك المسار S_N2.

مسألة 10.6 (أ) تعطي معالجة مزيج من الكحول الإتيلي والكحول نظامي البروبيل بحمض الكبريت مزيجاً من ثلاثة إيترات. ما هي هذه الإيترات؟ (ب) من جهة أخرى، يعطي مزيج من الكحول ثالثي البوتيل والكحول الإتيلي مردوداً جيداً من إيتر وحيد، ما هو هذا الإيتر؟ كيف تعلل المردود الجيد؟

تتحول معظم الإيترات الأليفاتية، عند بقائها بملامسة الهواء، ببطء إلى بيروكسيدات غير مستقرة. وعلى الرغم من أنها تكون موجودة بتراكيز منخفضة فقط، فإن هذه البيروكسيدات تكون خطيرة جداً لأنها قد تسبب انفجارات عنيفة أثناء التقطير الذي يلي، عادة، الاستخلاص حتى بالإيتر.

يكتشف وجود البيروكسيدات من تشكل لون أحمر عند خض الإيتر مع محلول مائي من سلفات الأمونيوم والحديدي وتيوسيانات البوتاسيوم؛ تؤكسد البيروكسيدات أيون الحديدي إلى أيون الحديد، الذي يتفاعل مع أيون التيوسيانات ويعطي اللون الأحمر الدموي المميز للمعقد.

$$\text{بيروكسيد} + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} \xrightarrow{SCN^-} \underset{\text{أحمر}}{Fe(SCN)_n^{(3-n)-}} \qquad (\text{n} = 1 \text{ إلى } 6)$$

يمكن إزالة البيروكسيدات من الإيترات بعدد من الطرق، من بينها الغسل بمحاليل أيون الحديدي (الذي يرجع البيروكسيدات) أو بالتقطير من حمض الكبريت المركز (الذي يؤكسد البيروكسيدات).

وينبغي لاستخدام الإيترات في تحضير كواشف غرينيار أن يكون الإيتر (عادة ثنائي إتيل) خالياً من أي أثر للماء والكحول. ويمكن تحضير هذا الإيتر الذي يدعى الإيتر المطلق بتقطير الإيتر العادي من حمض الكبريت المركز (الذي لا يزيح فقط الماء والكحول بل يزيح أيضاً البيروكسيدات).

وحفظه بعد ذلك فوق الصوديوم المعدني. ويتوافر اليوم إيتر لا مائي تجاري يمتلك مثل هذه النوعية العالية ولا يحتاج الأمر إلا إلى المعالجة بالصوديوم فقط لجعل الإيتر جاهزاً لكواشف غرينيار.

تصعب الإحاطة بالأضرار التي يسببها استخدام ثنائي إتيل الإيتر، حتى لو كان خالياً من البيروكسيدات: فهو شديد التطاير وقابلية اشتعال أبخرته تجعل أخطار الانفجارات والحرائق ماثلة ما لم تتخذ احتياطات خاصة.

19.6 تحضير الإيترات Preparation of ethers

تستخدم الطرائق التالية، عموماً، للتحضير المخبري للإيترات. (يستخدم اصطناع ويلليمسون لتحضير إيترات الألكيل والأريل صناعياً أيضاً).

تحضير الإيترات

1. اصطناع ويلليمسون. نوقش في الفقرتين 20.6 و14.24.

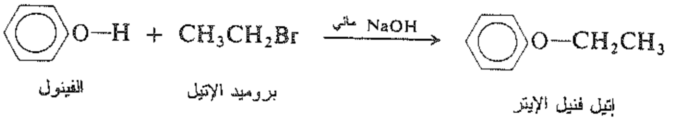
$$RX + \begin{matrix} R'O^-Na^+ \\ \text{أو} \\ ArO^-Na^+ \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R{-}OR' \\ \text{أو} \\ R{-}OAr \end{matrix}$$

تنتج من RX: $CH_3 > 1° > 2° (>3°)$

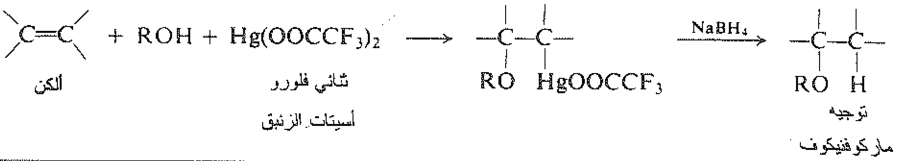
مثالان:

$$\left[(CH_3)_2CHO{-}H \xrightarrow{Na}\right] (CH_3)_2CHO^-Na^+ + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2O{-}CH(CH_3)_2$$

إيزو بروبوكسيد الصوديوم — بروميد نظامي البروبيل — إيزو البروبيل نظامي البروبيل إيتر



2. ألكوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة. نوقش في الفقرة 17.9.



20.6 تحضير الإيترات. اصطناع ويلليمسون

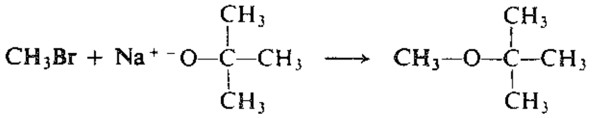
Perparation of ethers. Williamson synthesis

يعد اصطناع ويلليمسون لتحضير الإيترات في المختبر مهماً بسبب كونه متعدد الاستعمالات: حيث يمكن أن يستخدم لصنع الإيترات المتناظرة وغير المتناظرة.

يترك هاليد ألكيل (أوهاليد ألكيل مستبدل) في اصطناع ويلليمسون في المختبر يتفاعل مع ألكوكسيد الصوديوم.

$$R{-}X + Na^{+}\,{}^{-}O{-}R' \longrightarrow R{-}O{-}R' + Na^{+}X^{-}$$

على سبيل المثال:



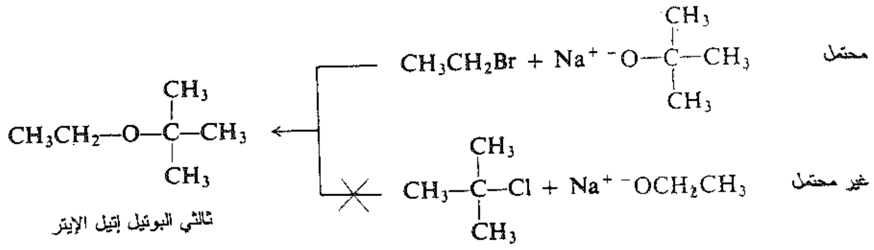
ثــالــثي بوتوكسيد الصوديوم ثالثي البوتيل متيل إيتر

ويتضمن التفاعل استبدالات نوكليوفيلية حيث يحل أيون الألكوكسيد محل أيون الهاليد؛ وهو يشبه شبهاً تاماً تشكل الكحولات بمعالجة هاليدات الألكيل بهيدروكسيد مائي.

ركيزة نوكليوفيلية زمرة مغادرة

بما أن الألكوكسيدات والهاليدات كلاهما يحضر من الكحولات، فإن طريقة ويلليمسون تتضمن، في الجوهر، اصطناع إيتر من كحولين.

وإذا رغبنا في صنع ثنائي ألكيل إيتر غير متناظر فإننا نملك خياراً بين اثنتين من تركيبات الكواشف؛ واحدة من هاتين التركيبتين تكون دائماً تقريباً أفضل من الأخرى. ففي تحضير ثالثي بوتيل إتيل الإيتر، على سبيل المثال، يمكن تصور التركيبتين التاليتين:



أي واحدة نختار؟ الألكوكسيدات ليست نوكليوفيلات فقط بل هي أسس قوية أيضاً؛ وكما سنجد في الفصل 8 فإنها تميل للتفاعل مع هاليدات الألكيل تفاعل حذف، وتعطي ألكنات. وكلما حاولنا إجراء الاستبدال النوكليوفيلي فإننا ينبغي أن نكون حذرين من مغبة منافسة تفاعل الحذف. وسوف نناقش هذه المنافسة بالتفصيل في الفقرة 25.8؛ وينبغي أن نحفظ في ذاكرتنا، الآن، أن ميل هاليدات الألكيل للخضوع إلى حذف هي $3° > 2° > 1°$.

وفي مثالنا الحالي، نستبعد استخدام الهاليد الثالثي الذي يتوقع أن يعطي معظمه ـ أو كله ـ منتج حذف؛ وينبغي أن نستخدم التركيبة الأخرى.

مسألة 11.6 عندما يحول 2-أوكتانول الفعال ضوئياً ذو التدوير النوعي -8.24° إلى ملحه الصوديومي ثم يعالج الملح ببروميد الإتيل فإنه يستحصل على إيتر فعال ضوئياً، 2-إيتوكسي الأوكتان، ذي تدوير نوعي يساوي -15.6°. باستخدام التشكيل والتدوير الأعظمي لـ 2-أوكتانول والمعطي في الفقرة 13.5، ماذا يمكنك أن تقول، إذا كان ثمة ما يقال، بشأن (أ) التشكيل (-)-2-إيتوكسي الأوكتان؟ (ب) التدوير الأعظمي لـ 2-إيتوكسي الأوكتان؟

مسألة 12.6 (حل هذه المسألة بعد حل المسألة 11.6) عند معالجة (-)-2-برومو الأوكتان ذي التدوير النوعي -30.3° بأيون إيتوكسيد في الكحول الإتيلي، يستحصل على 2-إيتوكسي الأوكتان ذي تدوير نوعي +15.3°. باستخدام التشكيل والتدوير الأعظمي المعطى في الفقرة 13.5 أجب عن الأسئلة التالية:
(أ) هل يتضمن هذا التفاعل انحفاظاً كاملاً للتشكيل أم انقلاباً كاملاً أم انقلاباً مع رسمزة؟
(ب) بأي آلية يحتمل حدوث هذا التفاعل؟ (جـ) على ضوء الكواشف المتضمنة في التفاعل، هل هذه الآلية هي التي تتوقع أن تكون الفاعلة؟ (د) ما هي الآلية التي تفترض وجودها في الاصطناع البديل (المسألة 11.6) لـ 2-إيتوكسي الأوكتان من ملح 2-أوكتانول وبروميد الإتيل؟ (هـ) لماذا، إذاً، تمتلك منتجات الاصطناعين تدويرين متعاكسين؟

21.6 تفاعلات الإيترات. التشطر بالحموض Reactions of ethers. Cleavage by acids

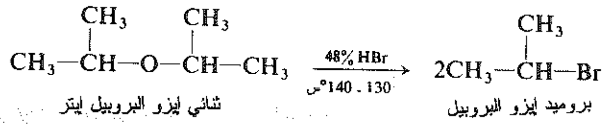
تعد الإيترات مركبات غير فعالة نسبياً. فالرابطة الإيترية مستقرة تماماً تجاه الأسس والعوامل المؤكسدة والعوامل المرجعية. وبما أن الرابطة الإيترية هي المعنية، فإن الإيترات تخضع لنوع واحد فقط من التفاعلات، وهي التشطر بالحموض:

$$R{-}O{-}R' + HX \longrightarrow R{-}X + R'{-}OH \xrightarrow{HX} R'{-}X$$

تفاعلية HX هي: $HCl < HBr < HI$

ويحدث التشطر فقط في شروط قاسية جداً: حموض مركزة (عادة HI أو HBr) ودرجات حرارة عالية.

يعطي ثنائي ألكيل إيتر، هاليد ألكيل وكحول؛ يمكن أن يتفاعل الكحول لاحقاً ويشكل جزيء آخر من هاليد ألكيل. نذكر على سبيل المثال:



يكون أكسجين الإيتر أساسياً، مثل أكسجين الكحول. ويكون التفاعل الأولي بين الإيتر والحمض، من غير شك، تفاعل تشكل الإيتر المبرتن. ويتضمن التشطر بعدئذ هجوماً نوكليوفيلياً يقوم به أيون هاليد على هذا الإيتر المبرتن ويؤدي إلى إزاحة جزيء الكحول الضعيف الأساسية:

$$R-\ddot{O}-R' + HX \rightleftarrows R-\overset{H}{\underset{\oplus}{\ddot{O}}}-R' + X^- \xrightarrow[S_N2]{S_N1 \text{ or}} R-X + R'OH$$

إيترمبرتن — أساس ضعيف: زمرة جيدة للمغادرة

يحدث مثل هذا التفاعل بسهولة أكبر من إزاحة أيون الألكوكسيد القوي الأساسية من إيتر معتدل.

$$R-O-R' + X^- \not\longrightarrow R-X + R'O^-$$

أساس قوي: زمرة سيئة المغادرة

يمكن أن يحدث تفاعل الإيتر المبرتن مع أيون الهاليد، مثل التفاعل المقابل في حالة الكحول المبرتن، أما بآلية S_N1:

$$(1)\qquad R-\overset{H}{\underset{\oplus}{O}}-R' \xrightarrow{\text{بطيء}} R^+ + HOR' \qquad S_N1$$

$$(2)\qquad R^+ + X^- \xrightarrow{\text{سريع}} R-X$$

أو بآلية S_N2:

$$R-\overset{H}{\underset{\oplus}{O}}-R' + X^- \longrightarrow \left[\overset{\delta_-}{X}\cdots R\cdots \overset{H}{\underset{\delta_+}{O}}R'\right] \longrightarrow R-X + HOR' \qquad S_N2$$

ويعتمد ذلك على شروط التفاعل وبنية الإيتر. وكما نتوقع تميل الزمرة الألكيلية الأولية للخضوع إلى إزاحة S_N2، على حين أن الزمرة الألكيلية الثالثية تميل للخضوع إلى إزاحة S_N1.

مسألة 13.6 يعطي تشطر ثانوي ـ بوتيل متيل الإيتر الفعال ضوئياً بـ HBr اللامائي، بصورة رئيسة، بروميد المتيل والكحول ثانوي البوتيل؛ ويمتلك كحول ثانوي البوتيل التشكيل نفسه والنقاوة الضوئية نفسها التي تمتلكها مادة البدء. كيف نفسر هذه النتائج؟

22.6 تحليل الكحولات Analysis of alcohols

تذوب الكحولات في حمض الكبريت المركز والبارد. وتفيد هذه الخاصة في تمييز الكحول عن الألكانات وهاليدات الألكيل. (تتشارك الكحولات في هذه الخاصة، على أية حال، مع الألكنات والأمينات وعملياً مع جميع المركبات المحتوية على الأكسجين والمركبات السهلة التسلفن).

لا تتأكسد الكحولات بالبرمنغنات المعتدلة والممددة والباردة (علماً أن الكحولات الأولية والثانوية تتأكسد، طبعاً، بالبرمنغنات في شروط أكثر قساوة). وتحتوي الكحولات، في معظم الأحيان، على شوائب تتأكسد في هذه الشروط،

لذلك ينبغي تفسير اختبار البرمنغنات بشيء من الحذر.

لا تزيل الكحولات لون البروم في رباعي كلوريد الكربون. وتفيد هذه الخاصية في تمييزها عن الألكنات والألكينات.

تتميز الكحولات أيضاً عن الألكنات والألكينات ـ في الواقع، عن أي نوع آخر من المركبات تقريباً ـ بتأكسدها بوساطة بلاماء الكروميك CrO_3 في حمض الكبريت المائي: ففي غضون ثانيتين ينقلب اللون البرتقالي الصافي إلى لون أزرق ـ أخضر ثم يصبح المحلول غير شفاف.

$$ROH + HCrO_4^- \longrightarrow \text{أزرق ـ أخضر، غير شفاف}$$

°1 أو °2   برتقالي صاف

ولا تعطي الكحولات الثالثية هذا الاختبار، لكن الألدهيدات تفعل ذلك إلا أنها تتميز بسهولة بطرق أخرى (الفقرة 20.18).

تتفاعل الكحولات مع الصوديوم المعدني وينطلق غاز الهيدروجين، ويستفاد من هذا التفاعل، في بعض الأحيان، في تمييز الكحولات: المركب الرطب من أي نوع كان يفعل الشيء نفسه ما لم يحذف ماء الرطوبة منه.

يجري التأكد من وجود الزمرة OH– في جزيء، في أغلب الأحيان، بتشكل إستر عند المعالجة بكلوريد حمض أو أنهيدريد حمض (الفقرة 16.19). وتكون بعض الإسترات طيبة الرائحة؛ وبعضها يكون مواداً صلبة ذات نقط انصهار حادة ويمكن أن تستخدم هذه الخاصة في تعيين هوية الكحولات. (إذا عينت الصيغ الجزيئية للمادة الأولية وللمنتج فإنه يمكن حساب عدد الزمر OH– الموجود في الجزيء).

يمكن معرفة هل الكحول أولي أم ثانوي أم ثالثي باختبار لوكاس الذي يقوم على الفرق في تفاعلية الأصناف الثلاثة من الكحولات تجاه هاليدات الهيدروجين (الفقرة 13.6). وتكون الكحولات (التي لا يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن ست ذرات) ذوابة في كاشف لوكاس، وهو مزيج من حمض هيدروكلوريك المركز وكلوريد الزنك. (لماذا يكون ذوبان الكحولات في هذا المزيج أكثر من ذوبانها في الماء؟). أما كلوريدات الألكيل المقابلة فإنها لا تذوب. ويستدل على تشكل كلوريد من كحول من العكارة التي تظهر عندما ينفصل الكلوريد عن المحلول؛ لذلك يعد الزمن اللازم لظهور العكارة مقياساً لتفاعلية الكحول.

يتفاعل الكحول الثالثي آنياً مع كاشف لوكاس، ويتفاعل الكحول الثانوي في غضون خمس دقائق؛ أما الكحول الأولي فإنه لا يتفاعل تفاعلاً ملموساً في درجة حرارة الغرفة. كذلك يتفاعل كلوريد الألليل بالسرعة التي تتفاعل بها الكحولات الثالثية مع كاشف لوكاس؛ ويكون كلوريد الألليل، على أي حال، ذواباً في هذا الكاشف. (لماذا؟).

(يمكن تمييز أنواع خاصة معينة من الكحولات باختبار اليودوفورم (الفقرة 21.18) والأكسدة بحمض فوق اليوديك (الفقرة 22.18))؟

23.6 تحليل الإيترات Analysis of ethers

يشبه السلوك الكيميائي للإيترات، بسبب التفاعلية المنخفضة لزمرتها الوظيفية، سلوك الهيدروكربونات المتعلقة بها. ويكون أكسجين الإيترات أساسياً، وعلى أي حال، يمكن تمييزها عن الهيدروكربونات من ذوبانيتها في حمض الكبريت المركز والبارد بسبب تشكل أملاح الأوكسونيوم.

مسألة 14.6 اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (إذا كان ثمة أي منها) يمكن بها التمييز بين إيتر و(أ) ألكان؛ (ب) هاليد ألكيل؛ (جـ) وكحول أولي أو ثانوي؛ (د) كحول ثالثي. اشرح بدقة ماذا يجب أن تفعل وماذا يجب أن ترى.

يمكن تحديد هوية إيتر ومعرفة هل هو معروف سابقاً أم لا من المقارنة العادية للخواص الفيزيائية. ويمكن تأكيد هذا الأمر بالتشطر بحمض هيدرويوديك المركز والساخن (الفقرة 21.6) وتعيين هوية أحد المنتجين أو كلاهما.

مسائل

1. (أ) تجاهل التخايلية واكتب بنى المماكبات الثمانية للكحول البنتيلي $C_5H_{11}OH$، (ب) سم كلاً منها وفق نظام الـ IUPAC. (جـ) رمّز كلاً منها على أنه أولي أو ثانوي أو ثالثي. (د) أي منها هو كحول الإيزوبنتيل؟ وأي منها هو كحول نظامي البنتيل؟ وأي منها هو كحول ثالثي البنتيل؟ (هـ) اكتب بنية كحول أولي وكحول ثانوي وكحول ثالثي لها الصيغة $C_6H_{13}OH$.

2. اكتب الصيغ البنيوية لكل من:

(أ) ثنائي متيل إيتر	(د) ثالثي البوتيل إيزو البوتيل إيتر
(ب) ثنائي إيزو البروبيل إيتر	(هـ) 2–ميتوكسي البنتان
(جـ) نظامي البوتيل متيل إيتر	(و) 1–ميتوكسي–2–البروبانول

3. سم البنى التالية:

(أ) $(CH_3)_2CHCH_2–O–CH_2CH(CH_3)_2$	(جـ) $(CH_3)_3C–O–CH_2CH_3$
(ب) $CH_3–O–CH(CH_3)_2$	(د) $CH_3CH_2CH_2CH(OCH_3)CH_2CH_2CH_3$

4. رتب المركبات التالية حسب تناقص نقاط غليانها،و ذلك من غير الرجوع إلى الجداول:

(أ) 3–الهكسانول	(د) كحول نظامي الأوكتيل
(ب) نظامي الهكسان	(هـ) كحول نظامي الهكسيل
(جـ) 2–متيل–2–البنتانول	

5. انظر إلى البنى الموجودة في بداية كل فصل واذكر أي طائفة من المركبات المناقشة في هذا الكتاب تستطيع: (أ) تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات أخرى من النوع نفسه؛ (ب) تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء.

6. أعط بنى وأسماء المنتجات الرئيسة المتوقعة من تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) الكحول الإيزوبروبيلي مع:

(أ) H_2SO_4 المركز والبارد	(و) المنتج من (هـ) + Mg
(ب) $KMnO_4$ الممدد والبارد	(ز) $P + I_2$
(جـ) CrO_3، H_2SO_4	(ح) Na
(د) Br_2 /CCl_4	(ط) Ni، H_2
(هـ) HBr المائي المركز	(ي) CH_3MgBr

(ك) NaOH (مائي) (ل) كلوريد التوزيل، OH^-

7. اكتب معادلة متوازنة لكل مما يلي (وإذا لم يكن ثمة تفاعل، دل على ذلك بـ «لا يوجد تفاعل»):

(أ) ثالثي بوتوكسيد البوتاسيوم + إيتوكسيد البوتاسيوم (هـ) إتيل متيل إيتر + زيادة من HI (الساخن)

(ب) يوديد ثالثي البوتيل + إيتوكسيد البوتاسيوم (و) ثنائي متيل إيتر + Na

(جـ) الكحول الإتيلي + H_2SO_4 (140°س) (ز) ثنائي إتيل إيتر + H_2SO_4 المركز والبارد

(د) ثنائي نظامي البوتيل إيتر + NaOH في حالة غليان (ح) ثنائي إتيل إيتر + H_2SO_4 المركز والساخن

8. رتب الكحولات في كل من المجموعات التالية حسب تفاعليتها تجاه HBr الغازي:

(أ) كحولات البنتيل المتماكبة الواردة في المسألة 1 (أ). (لاحظ أنه قد يكون ضرورياً جدولة هذه المماكبات في زمر لها التفاعلية نفسها تقريباً).

(ب) 2–البوتانول و 2–متيل–1–البروبانول و 2–متيل–2–البروبانول.

(جـ) 3–البنتانول و 2–فلورو–3–البنتانول و 2،2–ثنائي فلورو–3–البنتانول و 1–فلورو–3–البنتانول.

9. علل حقيقة أن كلاً من 2–البنتانول أو 3–البنتانول يتفاعل مع HCl ويعطي كلاً من 2–كلورو البنتان و 3–كلورو البنتان.

10. في بريطانيا العظمى وخلال السنوات الماضية أوقف الآلاف من راكبي الدراجات النارية (بتهذيب) وطلبت الشرطة منهم أن ينفخوا في «محلل التنفس»: وهو أنبوب زجاجي يحتوي على سيليكا جل مشربة بكيماويات معينة وينتهي إلى كيس بلاستيكي. وإذا ما تبدل اللون الأصلي الأصفر في أكثر من نصف طول الأنبوب إلى اللون الأخضر يصبح راكب الدراجة غير سعيد ويحمر وجهه، في أغلب الأحيان. ما هي الكيماويات التي شربت للسيليكا جل ولماذا يتبدل لون الأنبوب إلى اللون الأخضر،و لماذا يحمر وجه راكب الدراجة؟

11. تعد التريفلات tiflate (ثلاثي فلورو ميتان سلفونات) زمرة مغادرة «خارقة»: وتكون التريفلات أكثر تفاعلية بمليار مرة من كلوريدات الألكيل أو بروميدات الألكيل تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. كيف تعلل هذا الأمر؟

12. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة تفيد في التمييز بين:

(أ) كحول نظامي البوتيل و نظامي الأوكتان

(ب) كحول نظامي البوتيل وبروميد نظامي البنتيل

(جـ) ثنائي نظامي البوتيل إيتر وكحول نظامي البنتيل

(د) 3–البنتانول و 1–البنتانول

(هـ) ثنائي إتيل إيتر ويوديد المتيل

(و) كحول نظامي البوتيل وكحول ثالثي البنتيل

(ز) نظامي البوتيل ثالثي البوتيل إيتر و نظامي الأوكتان

(ح) 2–برومو الإيتانول وكحول نظامي البوتيل

اشرح بدقة ماذا يجب أن تفعل وماذا يجب أن ترى.

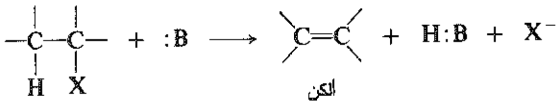
13. ابدأ من كحول (R)–ثانوي البوتيل واستخدم أي كواشف غير فعالة ضوئياً لتبيّن جميع خطوات اصطناع ما يلي:

(أ) (R)–ثانوي البوتيل إتيل إيتر $(CH_3CH_2CH(CH_3)OC_2H_5)$

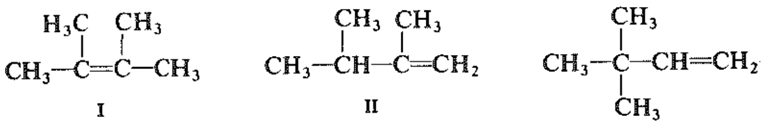
(ب) (S)–ثانوي البوتيل إتيل إيتر

14. يحتفظ كحول ثانوي البوتيل الفعال ضوئياً بفعاليته مدة غير محدودة عندما يلامس أساساً غير مائي، لكنه يتحول سريعاً إلى كحول ثانوي البوتيل غير الفعال ضوئياً (راسيمي) بحمض الكبريت الممدد. كيف تعلل هذه الحقائق؟ اقترح آلية أو آليات من أجل الرسمزة بالحمض الممدد.

15. تكون الطريق الأكثر أهمية لصنع الألكنات (الفصل 8) هي الحذف–1،2 المنشط بأساس:



(أ) عندما يسخن 3–برومو–2،2–ثنائي متيل البوتان مع محلول ممدد من C_2H_5ONa في C_2H_5OH أو مع C_2H_5OH لوحده يتبع التفاعل حركية المرتبة الأولى؛ يحدث مع الاستبدال حذف أيضاً ويحصل على الألكنات I و II. ماذا يتبين لك من تشكل هذه الألكنات الخاصة؟ اقترح آلية محتملة للتفاعل الذي تتشكل به.



I II III

(ب) وعندما يترك الهاليد نفسه يتفاعل مع محلول مركز من C_2H_5ONa في C_2H_5OH يتبع التفاعل حركية المرتبة الثانية؛ يصاحب الحذف الاستبدال هذه المرة أيضاً ويعطي الألكن III بدلاً من I و II. اقترح آلية أو آليات محتملة من أجل الحذف الحادث في هذه الشروط.

(جـ) كيف تعلل انزياح الآلية بين (أ) و (ب)؟

(د) ما هو منتج أو منتجات الاستبدال التي تتوقعها في كل حالة؟

16. يكون التهايؤ «اليساري» أكثر استقراراً من «المضاد» للعديد من الإيتانولات المستبدلة–2، GCH_2CH_2OH: G=OH– أو NH_2– أو F– أو Cl– أو Br– أو OCH_3– أو $NHCH_3$– أو $N(CH_3)_2$– أو NO_2–. كيف يعلل هذا الأمر؟

17. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل مما يلي ابتداء من كحول نظامي البوتيل مستخدماً أي كواشف لاعضوية. اتبع التوجيهات العامة الواردة في المستطيل الوارد فيما بعد.

(أ) بروميد نظامي البوتيل

(ب) يوديد نظامي البوتيل

(جـ) سلفات هيدروجين نظامي البوتيل

(د) نظامي بوتوكسيد الصوديوم

(هـ) بوتان نتريل $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$

(و) نظامي البوتير ألدهيد $CH_3CH_2CH_2CHO$

(ز) حمض نظامي البوتيريك $CH_3CH_2CH_2COOH$

(ح) نظامي البوتان

(ط) نظامي البوتان–1–d، $CH_3CH_2CH_2CH_2D$

(ي) نظامي الأوكتان

18. بدءاً من كحولات ذات أربع ذرات كربونية أو أقل وباستخدام أي مذيبات أو كواشف، أوجز الاصطناع الممكن لكل من المركبات التالية:

(أ) 2–كلورو البروبان

(ب) توزيلات الإتيل

(جـ) ثالثي بوتوكسيد البوتاسيوم

(د) بروبان نتريل CH_3CH_2CN

(هـ) إيزو البوتان

(و) إتيل نظامي البروبيل إيتر

(ز) البوتان–2–d، $CH_3CH_2CHDCH_3$

(ح) 3–متيل الهكسان

(ط) حمض إيزو البوتيريك $(CH_3)_2CHCOOH$

(ي) الأسيت ألدهيد CH_3CHO

(ك) 2–البوتانون $CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3$

بشأن الاصطناع

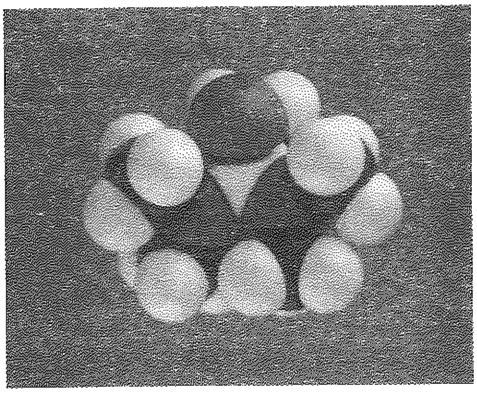
ينبغي أن يكون كل اصطناع هو الذي يعطي منتجاً معقول النقاوة وبمردود جيد مقبول.

ليس ضرورياً إكمال كل معادلة وموازنتها. اكتب، ببساطة، بنية المركبات العضوية واكتب فوق السهم الكواشف الضرورية وأي شروط لازمة. على سبيل المثال:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{CN^-} CH_3CH_2CN$$

قد يطلب منك في هذه المرحلة أن تصنع مركباً معيناً يمكن شراؤه بسهولة أو يمكن صنعه بطريقة أفضل، على سبيل المثال اصطناع نظامي البوتان في المسألة 17. ولكن عندما تستطيع إيجاد طريق لصنع نظامي البوتان من الكحول نظامي البوتيل، فإنك، عندما يتطلب الأمر ذلك، سوف تعرف كيف تصنع ألكاناً معقداً من كحول معقد وفي الواقع كيف تستبدل H بـ OH تقريباً في أي مركب يكون تحت يدك. زد على ذلك أنك سوف تمتلك خبرة في وضع ما تعلمته بشأن أنواع المركبات المختلفة العديدة، بعضه مع بعض.

تذكر: لا تحضر هاليدات الألكيل أبداً بالهلجنة المباشرة للألكانات. فمن وجهة نظر الاصطناع في المختبر تكون الألكانات طريقاً مسدوداً.



7

دور المـــذيـــب
Role of the Solvent

الـربـط الثانـوي
Secondary Bonding

1.7 دور المذيب Role of the solvent

ذكرنا في بداية الفصل الخامس أن معظم الكيمياء العضوية هي لامتجانسة، وقلنا أن التفاعلات اللامتجانسة تجري نموذجياً في المحلول. إذا رغبنا في فهم التفاعلات العضوية يجب علينا أن نتعلم شيئاً ما عن الدور الذي يلعبه أحد مكونات المنظومة التفاعلية، والذي نادراً ما يظهر في معادلاتنا، ولكنه دائم الحضور تقريباً. وهو **المذيب**.

ليس الدور الذي يلعبه المذيب بسيطاً. لقد وفرت دراسة التفاعلات اللامتجانسة في غياب أي مذيب (في الطور الغازي مثلاً) معياراً بيّن لنا كم هي عظيمة تأثيرات المذيب. يستطيع وجود المذيب أن يسرع أو يبطئ تفاعل ما بمعامل يصل إلى 10^{20}، ويمكن أن يؤدي تغيير المذيب بآخر إلى تغير في سرعة التفاعل يصل إلى مليون مرة. يمكن أن تكون تأثيرات المذيبات أكثر قوة من التأثيرات التي يبديها أي عامل آخر، فهي أكثر قوة من التأثيرات القطبية أو الفراغية، وحتى أنها أكثر قوة من التأثيرات السمفورية التي سندرسها في الفصل 29. يمكن أن يكون المذيب ـ عند اختيار مذيب معين ـ العامل الأكثر أهمية في تعيين سرعة التفاعل وحتى أنه يبين هل يحدث هذا التفاعل أم لا، ويستطيع أن يعين أي مسار من بين المسارات المتعددة يمكن أن يجري وفقها التفاعل فعلاً.

من الواضح أن المذيب ليس ببساطة مكاناً ـ مثل الملعب الرياضي ـ تستطيع الجزيئات فيه أن تقفز من مكان لآخر وتتصادم عرضاً. يمكن للمذيب أن يتورط تورطاً عميقاً في أي تفاعل يشارك فيه. ومهم لنا أن نجد إلى أي مدى يكون متورطاً وبأية طريقة.

تعلمنا سابقاً وبصورة كافية (الفقرة 21.1) أن نتحقق أن الجزيئات المذابة والأيونات لا توجد في المحلول على هيئة دقائق عارية، بل إنها تكون مذوبة. تتعلق جزيئات المذيب حول الدقيقة المذابة على شكل عنقود، وتكون ممسوكة بها بروابط. يوفر تشكل هذه الروابط الطاقة اللازمة لكسر الروابط التي تمسك الدقائق المذابة ببعضها. وقد أظهرت حقيقة الانحلال الحاصل حلول روابط جديدة مكان القديمة.

يستند علم الكيمياء العضوية إلى فرضية بسيطة وهي أن السلوك الكيميائي يتعين بالبنية الجزيئية. ومع ذلك تكون جميع الأجسام المشاركة في التفاعل الكيميائي مذوّبة، وهذه الأجسام هي المواد المتفاعلة والمنتجات ومواد الحالة الانتقالية. وسبيلنا الأساسي الآن للوصول إلى التفاعلية الكيميائية هو دراسة فروق الطاقة بين المتفاعلات والحالات الانتقالية، وهذا يعني أن نقدر الاستقرارات النسبية لهذه الأنواع. نقوم في هذا العمل بتفحص البنى المتضمَّنة ذهنياً، وباستخدام النماذج الجزيئية طبيعياً، ويجب أن يتضمن هذا الفحص أي تجمعات من المذيب تساعد في تشكيل هذه البنى وتساعد في تعيين استقراراتها.

سنرى في هذا الفصل، مستخدمين أمثلة على دراستنا تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي التي درسناها للتو، كيف أن التفاعلية ومعها مسار التفاعل يتأثران بالمذيب. يضيف المذيب بعداً جديداً في دراستنا للكيمياء العضوية. وعلى الرغم من أن المذيب يعقد الأمور، إلا أنه يغني في الوقت نفسه الدراسة. وهو يقدم لنا الطريقة الأكثر عملية في التحكم بما يحدث في التفاعل الكيميائي. إن التأثير الذي يمارسه المذيب هو نوع ما من تأثير المحيط - تأثير البيئة - وهو بهذا المعنى يعد بداية الطريق التي تؤدي في النهاية إلى التفاعل العضوي، الذي هو فعل أنزيم مثلاً. يكون هذا الفعل الحيوي (بمعناه الحرفي) ممكناً فقط لأن الركيزة مذابة في الأنزيم، ممسوكة إليه بوساطة الأنواع نفسها من القوى التي يستخدمها المذيب.

لنبدأ دراستنا عن دور المذيب بالتعلم أكثر عن أنواع الروابط التي تنفصل وتتشكل عند حدوث الذوبان.

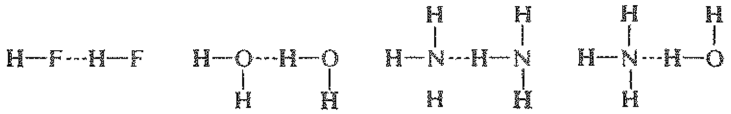
2.7 الارتباط الثانوي Secondary bonding

تعرفنا في الفصل الأول بإيجاز، عند مناقشتنا للانصهار والغليان والذوبان، إلى القوى التي تمارس فعلها بين الجزيئات وبين الأيونات وبين الجزيئات والأيونات. ذكرنا سابقاً أن جميع هذه القوى هي قوى كهرساكنة أي جذب الموجب للسالب. وقوى التجاذب هذه أي «الروابط» هي التالية:

(أ) **الروابط أيون - أيون**: وهي التجاذب بين الشحنات المتعاكسة على الكاتيون والأنيون.

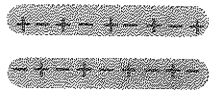
(ب) **الروابط ثنائي قطب - ثنائي قطب**: وهي التجاذب بين النهاية الموجبة لجزيء قطبي ما والنهاية السالبة لجزيء قطبي آخر.

إن الرابطة ثنائي قطب - ثنائي قطب الأكثر قوة هي الرابطة الهيدروجينية، التي تقوم فيها ذرة الهيدروجين بدور جسر بين ذرتين كهرسلبيتين (F، O، N)، فهي ترتبط بإحداهما (أي مانحة الربط الهيدروجيني) برابطة تشاركية، بينما ترتبط بالأخرى (أي مستقبلة الربط الهيدروجيني) بتجاذب كهرساكن صرف. وفيما يلي أمثلة عن ذلك:

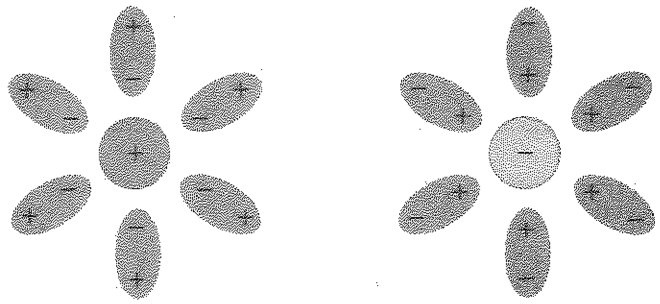


تعتمد قوة رابطة هيدروجينية ما على طبيعة مانح الرابطة الهيدروجينية. كلما كان المانح أكثر حموضة كلما كانت الرابطة الهيدروجينية أكثر قوة. تتوقف قوة الرابطة الهيدروجينية على مقدار إيجابية الهيدروجين (الفقرة 19.1). تتوقف الحموضة على مدى احتضان الأساس المترافق جيداً للشفع الالكتروني الذي يتركه البروتون الراحل وراءه. تزداد هاتان الخاصتان بالعامل نفسه وهو السحب الالكتروني في الزمرة المرتبطة بالهيدروجين. كلما كان المستقبل أكثر أساسية كلما كانت الرابطة الهيدروجينية أقوى. تتوقف قوة الرابطة الهيدروجينية على مقدار سلبية الذرة المستقبلة، أي على مقدار متاحية الكتروناتها، ومتاحية الالكترونات تجعل الجزيء أساسياً.

(جـ) **قوى فاندرفالس**: يحرض التجاذب بين النهايات ذات الشحنات المتعاكسة اللحظية تشكل ثنائيات أقطاب في الجزيئات المجاورة. تمارس هذه القوى فعلها بين جميع الجزيئات حتى الجزيئات اللاقطبية.



(د) **الروابط الأيونية ـ ثنائية القطب**: وهي التجاذب بين الأيون الموجب والنهاية السالبة لجزيء المذيب القطبي. وبين الأيون السالب والنهاية الموجبة لجزيء المذيب القطبي (الشكل 1.7).



الشكل 1.7 : التآثر أيون ـ ثنائي قطب: الكاتيون والأنيون المذوّبان

فيما عدا الروابط الأيونية المكتملة في البنية البلورية الأيونية، فإن قوى التجاذب هذه تدعى غالباً الروابط الثانوية. وهي تمارس فعلها بين الجزيئات المختلفة والأيونات خلافاً للروابط التشاركية التي تعمل في الجزيء أو الأيون وتمسك الذرات ببعضها. تكون كل رابطة ثانوية ضعيفة نسبياً إذا أخذت منفردة. ولكن عندما تكون مجتمعة مع بعضها فإن فعلها يكون قوياً جداً. وسنرى أن تشكلها يمكن أن يوفر طاقة كافية لكسر رابطة تشاركية.

إذا كان الأمر مستغرباً فتذكر ما يلي: لجعل كلوريد الصوديوم يغلي علينا تسخينه حتى الدرجة 1413°س. أما عند درجة حرارة الغرفة فيمكننا أن نحلّه في لحظات معدودة بتحريكه تحريكاً بسيطاً في كأس فيه ماء. ومع ذلك فإن التغلب على القوى ما بين الأيونية في العمليتين كلتيهما هو نفسه تماماً.

سنهتم في هذا الفصل مبدئياً بالربط الثانوي، لأن فعل المذيب يتضمن هذا الرابط، حيث يقوم المذيب بحل الدقائق المذابة وينشط تفاعليتها، وحتى أنه يتفاعل معها بطريقة مباشرة. غير أن الربط الثانوي يكون متضمناً في تأثيرات أخرى

غير تأثيرات المذيب. وهذه هي القوى نفسها التي تمارس فعلها بين الجزيئات الطويلة الشبيهة بالخيوط مثل القطن والصوف والحرير والنايلون، معطية القوة المطلوبة عند تشكل الألياف. حتى أن أضعف هذه القوى وهي قوى فاندرفالس التي تمارس فعلها بين السلاسل اللاقطبية للفوسفوليبيدات فإنها تعمل عمل الملاط في جدران الخلايا الحية.

يوجد الربط الثانوي ليس بين جزيئات مختلفة فقط، بل أيضاً بين أجزاء مختلفة من الجزيء نفسه. وهي تلعب بهذه الطريقة دوراً أساسياً في تعيين أشكال الجزيئات الضخمة مثل البروتينات والحموض النووية، التي تعين أشكالها خواصها الحيوية. فحجم الفجوات في جزيء الهيموغلوبين مثلاً كبير بصورة تكفي لمسك زمر الهيم مع ذرات الحديد فيها الحاملة للأكسجين. أما الشكل اللولبي لجزيئات α-الكيراتين والكولاجين فهو الذي يجعل الصوف والحرير قويين، وأوتار العضلات والبشرة خشنة. إنه الارتباط الثانوي الذي يجعل اللولب المضاعف لـ DNA مضاعفاً، مما يسمح لجزيئاته التي تعد أساساً في الوراثة بالنسخ الذاتي.

وهكذا فإن لدراستنا في هذا الفصل هدفين، وهما أن نفهم بصورة أفضل دور المذيب، ولنفهم في الوقت نفسه بصورة أفضل طبيعة الربط الثانوي.

3.7 الذوبان: المواد المذابة اللاأيونية Solubility: non-ionic solutes

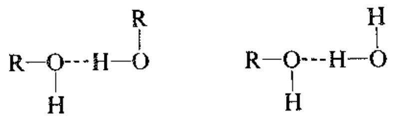
تتوقف خواص ذوبان المواد المذابة اللاأيونية، كما رأينا سابقاً (الفقرة 21.1)، بصورة رئيسة على قطبيتها، وبخاصة على قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية. ويعبر عن ذلك بعبارة الشبيه يحل شبيهه اعتماداً على التجربة.

لندرس أنواع المركبات التي صادفناها سابقاً مبتدئين بالهيدروكربونات وهاليدات الألكيل. وهذه مركبات لا قطبية أو ضعيفة القطبية، وتنحل في مذيبات ذات قطبية مشابهة. فهي تنحل مثلاً في الهيدروكربونات مثل الليغروئين أو البنزين، وتنحل في هاليدات الألكيل مثل الكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون، وتنحل في ثنائي إتيل إيتر. القوى التي تمسك الجزيئات المذابة ببعضها وجزيئات المذيب ببعضها يحل محلها بسهولة قوى مماثلة تمسك الجزيئات المذابة إلى جزيئات المذيب. لا تنحل الهيدروكربونات وهاليدات الألكيل في الماء، الذي تكون جزيئاته عالية القطبية، ومرتبطة ببعضها بقوة برابطة هيدروجينية.

دعنا نعود ثانية إلى الكحولات. رأينا أن الكحولات من الناحية البنيوية مركبة من الألكان والماء، فهي تحتوي على زمرة الألكيل المشابهة للألكان وعلى زمرة الهيدروكسيل المشابهة للماء.

R–OH	H–OH	R–H
كحول	مـاء	ألكان

إن زمرة الهيدروكسيل قطبية تماماً، والأهم من ذلك أنها تحتوي هلى هيدروجين مرتبط إلى ذرة أكسجين عالية الكهرسلبية وعبر زمرة الهيدروكسيل تكون الكحولات قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية فيما بينها، الأمر الذي يميز الكحولات بنقاط غليان عالية بشكل غير عادي (الفقرتان 20.1 و 5.6).



كما أنها تكون قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات أخرى، مما يجعل الكحولات قادرة على الذوبان في المركبات الهيدروكسيلية الأخرى. رأينا سابقاً أن أول فرد من الكحولات وهو الميتانول (CH_3OH) يذوب ذوباناً كاملاً في الماء (الفقرة 21.1). تحل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء والميتانول بسهولة محل الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الميتانول المختلفة، وبين جزيئات الماء المختلفة.

والآن وبسبب الوضع الخاص المتميز للماء بوصفه مذيباً، وبخاصة في المنظومات الحيوية، فإن مصطلحي **محب للماء وكاره للماء** يستعملان للدلالة على الذوبان في الماء أو عدمه. وغالباً ما تستعمل عبارة **محب للشحوم** بدلاً من عبارة كاره للماء، وهذا لا يؤكد بنفس الدرجة عدم الذوبان في الماء وعدم الذوبان في المذيبات اللاقطبية. وهكذا فإن الميتانول محب للماء، أما الألكانات وهاليدات الألكيل فإنها محبة للشحوم (أو كارهة للماء).

بما أنه من الأسهل التعامل مع مصطلح يعبر عن حالة إيجابية أكثر من المصطلح الذي يعبر عن حالة سلبية، فسوف نستخدم في هذا الكتاب، عموماً، مصطلح **محب للشحوم**، ويقصد بهذا المصطلح ببساطة الإشارة إلى حقيقة الذوبان في المذيبات اللاقطبية. ربما يكون الأمر، كما هو معروف عموماً، هو أن الذوبان يعزى بصورة رئيسة إلى الرفض الذي يبديه الماء أكثر من القبول الإيجابي الذي يبديه المذيب اللاقطبي.

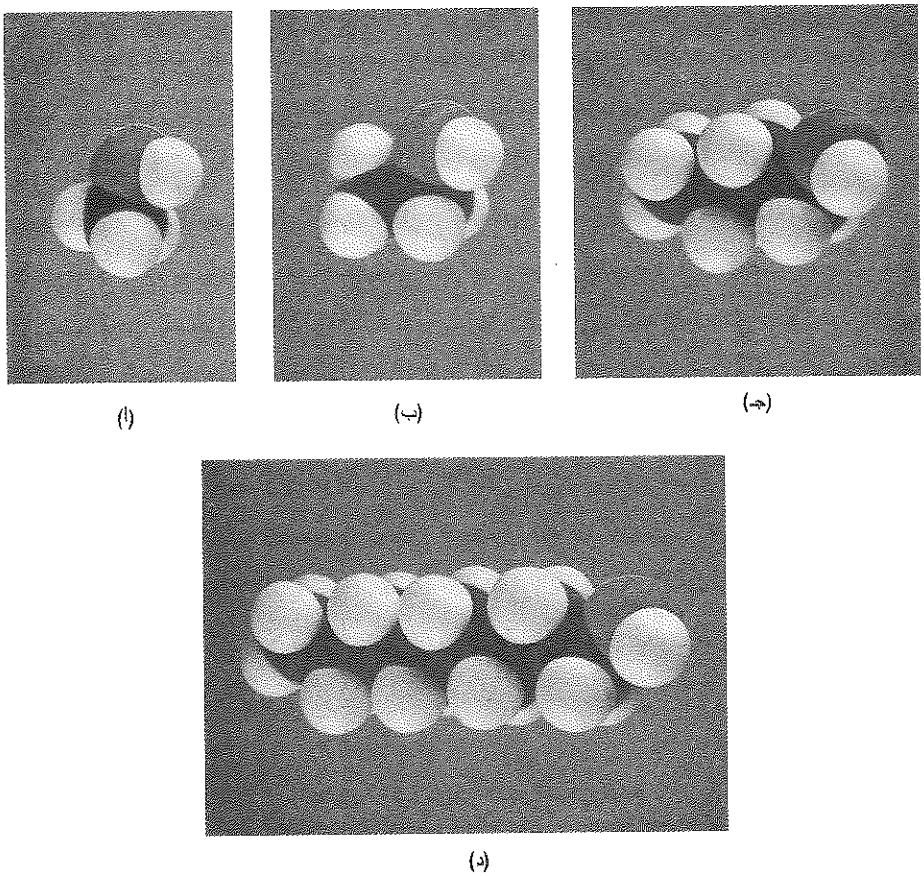
لندرس بعد ذلك سلسلة من الكحولات، وتأثير زمرة الألكيل على الذوبان. حيث تكون زمرة الهيدروكسيل محبة للماء، وتكون الزمرة الألكيلية محبة للشحوم. يعطي الجدول 1.7 ذوبان سلسلة من الكحولات في الماء. ففي الكحولات الدنيا تشكل زمرة الهيدروكسيل $-OH$ قسماً كبيراً من الجزيء وهذه المركبات قابلة للذوبان في الماء. ولكننا نرى أنه مع ازدياد عدد ذرات الكربون يتناقص الذوبان بصورة حادة. تكون السلسلة الطويلة المحتوية على $-OH$ عند أحد طرفيها في معظمها هيدروكربونية، ويبين ذوبانها ذلك. (انظر الشكل 2.7).

الجدول 1.7 : ذوبان الكحولات في الماء

الكحـــول	الذوبان غ/100 غ من الماء
CH_3OH	∞
CH_3CH_2OH	∞
$CH_3CH_2\ CH_2OH$	∞
$CH_3CH_2\ CH_2\ CH_2OH$	7.9
$CH_3CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2OH$	2.3
$CH_3CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2OH$	0.6
$CH_3CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2OH$	0.2
$CH_3CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2\ CH_2OH$	0.05

الآن إذا كان الجزيء كبيراً بشكل كاف، وليكن جزيء كحول مثلاً تحتوي سلسلته على 16 - 20 ذرة كربونية أو أكثر، فإن الأجزاء المحبة للماء والمحبة للشحوم تظهر خواصها الذوبانية الفردية. تنحل الأجزاء المحبة للماء في الماء، وتنحل الأجزاء المحبة للشحوم في مذيب لاقطبي. وفي حالة عدم وجود أي منها فإنها تتعنقد، وفي الواقع فإنهـا تنحل في بعضها. يعطي مثل هذا السلوك من الذوبان المزدوج الصوابين والمنظفات قوتها في التنظيف (الفقرتان 4.33

و6.33)، ويتحكم في تراصف الجزيئات وانتظامها في الأغشية الخلوية (الفقرة 9.33)، يلتف الجزيء البروتيني الكروي، وليكن الأنزيم مثلاً، ليكشف أجزاءه المحبة للماء المحيط بها وليخفي أجزاءه المحبة للشحوم، وهو يكتسب خلال عمله هذا الشكل الخاص الذي تتطلبه خواصه الحيوية المميزة (الفقرة 11.36).



الشكل 2.7 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: الذوبان. (أ) الكحول المتيلي، (ب) الكحول الإتيلي، (جـ) كحول نظامي البوتيلي، و(د) كحول نظامي الأوكتيل. كلما ازداد حجم زمرة الألكيل أصبح الجزيء أكثر شبهاً بالألكان وتناقص ذوبانه في الماء.

4.7 الذوبانية: المواد المذابة الأيونية. المذيبات البروتونية واللابروتونية. الأشفاع الأيونية

Solubility: ionic solutes. Protic and aprotic solvents. Ion pairs

لنعد الآن إلى انحلال المركبات الأيونية.

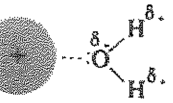
إن القوى التي تمسك الشبكة الأيونية بعضها قوية. ويتطلب التغلب عليها طاقة كبيرة. تتوافر هذه الطاقة من تشكل العديد من الروابط الأيونية ـ ثنائية القطب بين الأيونات والمذيب. يتجمع حول كل أيون عنقود من جزيئات المذيب حيث تتجه نهاياتها الموجبة نحو الأيون السالب، وتتجه نهاياتها السالبة نحو الأيون الموجب (الشكل 1.7).

لحل المركبات الأيونية يجب أن يكون المذيب عالي القطبية. إضافة إلى ذلك رأينا أنه يجب أن يملك ثابت عزل

كهربائي مرتفع، وهذا يعني أنه يجب أن يكون عازلاً جيداً ليخفض التجاذب بين الأيونات المتعاكسة الشحنة عندما تذوب.

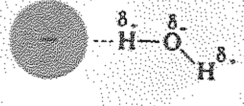
يعود السبب في تفوق الماء بوصفه مذيباً للمواد الأيونية جزئياً إلى قطبيته وثابت العزل الكهربائي له. توجد سوائل أخرى تملك عزوم ثنائي قطب كبيرة وثوابت عزل كهربائي مرتفعة، ومع ذلك فهي مذيبات رديئة جداً للمركبات الأيونية. والمطلوب هو قوة للتذوب، أي القدرة على تشكيل روابط قوية لحل الأيونات. ليست قوة التذوب ببساطة عبارة عن عزم ثنائي قطب مرتفع، ولكنها تتعلق بطبيعة الروابط (أيون ـ ثنائي قطب) المتشكلة. ولمعرفة ما يعني ذلك يجب أن ننظر بعمق أكثر في بنية المذيب. لنبدأ بدراسة الماء.

قلنا إن الكاتيونات تنجذب إلى القطب السالب للمذيب القطبي. من الواضح أن القطب السالب في الماء هو الأكسجين. يتميز الأكسجين بكهرسلبية عالية، والأهم من ذلك أنه يملك أشافع الكترونية غير المشترك بها.



فضلاً عن ذلك يكون الأكسجين مكشوفاً جيداً لأنه مرتبط بذرتي هيدروجين ضئيلتين. يستطيع عدد من ذرات الأكسجين في عدد من جزيئات الماء أن يتجمع حول الكاتيون دون تزاحم.

قلنا إن الأنيونات تنجذب إلى القطب الموجب للجزيء القطبي. من الواضح أن الأقطاب الموجبة في الماء تكون عند ذرات الهيدروجين. إن الروابط (أيون ـ ثنائي قطب) التي تمسك الأنيونات إلى الماء ما هي إلا روابط هيدروجينية.



يسمح الربط الهيدروجيني بتذوب خاص وقوي للأنيونات. لا يكون ذلك فقط بسبب وجود شحنة موجبة قوية متمركزة على ذرة صغيرة جداً وهي ذرة الهيدروجين، بل لأن الهيدروجين يبرز من الجزيء ويكون مكشوفاً تماماً. يمكن للأنيون أن يمسك بعدد من الروابط الهيدروجينية الموجودة على عدد من جزيئات الماء دون تزاحم.

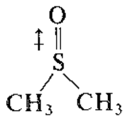
وهكذا يعزى الجزء الأكبر من قوة التذوب المميزة للماء إلى زمرة OH–. فهي تذوّب الكاتيونات بقوة عبر أشفاع الالكترونات غير المشترك بها للأكسجين. وهي تذوّب الأنيونات بقوة عبر الارتباط الهيدروجيني.

يشبه الميتانول الماء في امتلاكه الزمرة OH–. وليس مستغرباً أن يذوّب الميتانول المركبات الأيونية (غير أنه أدنى في فعله هذا من الماء، فهو أقل قطبية، وإن الزمرة CH_3– أكبر وتسبب تزاحماً أكثر من التزاحم الذي تحدثه ذرة الهيدروجين الثانية للماء.

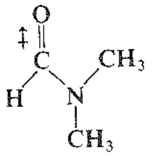
تدعى المذيبات المشابهة للماء والميتانول بالمذيبات البروتونية، وهي مذيبات تحتوي على هيدروجين يرتبط إلى الأكسجين أو النتروجين، ولذلك فهو حمضي بصورة تكفي لتشكيل روابط هيدروجينية. المذيبات البروتونية الأخرى تذوب الأيونات بالطريقة نفسها التي يقوم بها الماء، أي أنها تذوّب الكاتيونات عبر الأشفاع الالكترونية غير المشترك بها، وتذوب الأنيونات عبر الربط الهيدروجيني.

شهدت السنوات الأخيرة تطوراً وانتشاراً واسعاً في استخدام المذيبات اللابروتونية، وهي مذيبات ذات ثوابت عزل

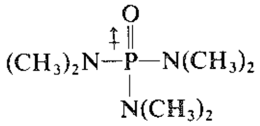
كهربائي متوسطة الارتفاع، ولا تحتوي على هيدروجينات حمضية. نذكر منها على سبيل المثال:



ثنائي متيل السلفوكسيد
DMSO



ثنائي متيل الفورم أميد
DMF

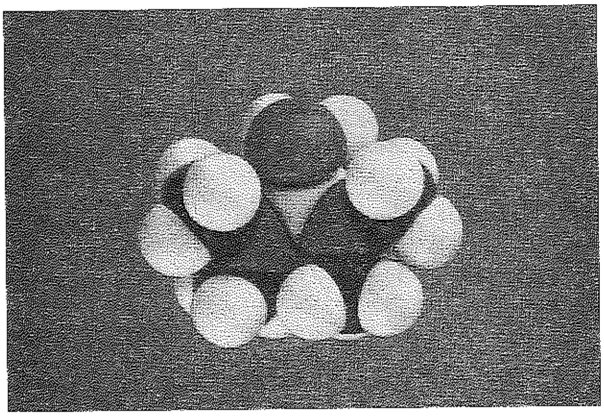


سداسي ميتل الفسفور ثلاثي الأميد
HMPT

تذوّب هذه المذيبات المركبات الأيونية، ولكنها تختلف في طريقة عملها هذا عن المذيبات البروتونية اختلافاً جذرياً، فهي لا تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية مع الأنيونات.

هذه المذيبات اللابروتونية عالية القطبية، ولها عزوم ثنائيات أقطاب أكبر عدة مرات من عزم ثنائي قطب الماء. وكما تشير الصيغ فإن القطب السالب في كل من أمثلتنا يقع عند ذرة الأكسجين التي تبرز إلى خارج الجزيء (انظر الشكل 3.7). تذوّب الكاتيونات بقوة وذلك عبر الأشفاع الالكترونية غير المشترك بها والموجودة عند الذرات المشحونة سلباً والمكشوفة تماماً.

يكون القطب الموجب من ناحية أخرى مدفوناً داخل الجزيء، وعبر هذه الشحنة المنتشرة والمحجوبة يمكن للجزيء أن يذوّب الأنيونات بشكل ضعيف جداً. وهكذا تستطيع المذيبات اللابروتونية أن تذوّب المركبات الأيونية، بشكل رئيس، عبر تذويبها الكاتيونات.



الشكل 3.7 : مذيب لابروتوني قطبي: سداسي متيل فسفورو ثلاثي الأميد (HMPT). يظهر الجزيء بقطبه السالب على ذرة الأكسجين (في قمة الشكل) المتجه إلى الأعلى، بينما يكون القطب الموجب عند ذرة الفسفور (التي تحتها مباشرة) المتجهة إلى الأسفل. وكما نرى فإن الأكسجين يبرز خارج الجزيء ويكون مكشوفاً وسهل المنال، وهو يستطيع عبر الأشفاع الالكترونية غير المشترك بها أن يربط إليه الكاتيونات بقوة. أما الفسفور فيكون مدفوناً داخل الجزيء، وتكون شحنته الموجبة محجوبة عن الخارج بزمر كبيرة الحجم، وهو ينجذب انجذاباً ضعيفاً نحو الأنيونات.

الآن، وكما رأينا سابقاً في حالة الاستبدال النوكليوفيلي تكون غالبية المركبات العضوية مهتمة بتفاعلات بين المركبات اللاأيونية (عموماً عضوية) وبين مركبات أيونية (لاعضوية وعضوية)، ومن الضروري اختيار المذيب الذي تتذوب فيه الكواشف من النوعين كليهما. يذوّب الماء المركبات الأيونية جيداً، ولكنه مذيب رديء لمعظم المركبات العضوية. تعد المذيبات اللاقطبية مثل الإيتر والكلوروفورم والبنزين مذيبات جيدة للمركبات العضوية، ولكنها مذيبات

رديئة جداً للأملاح اللاعضوية. تقدم الكحولات وبخاصة الدنيا منها مثل الميتانول والإيتانول طريقة وحيدة وهي الطريقة التقليدية للخروج من هذه المشكلة. تساعد الزمر الألكيلية المحبة للشحوم هذين الكحولين في إذابة الكواشف العضوية اللاأيونية، بينما تسمح الزمر الهيدروكسيلية فيهما بتذويب الكواشف الأيونية. وهكذا فإن الميتانول والإيتانول، يوفران كل على حدة أو عندما يكون ممزوجاً بالماء، وسطاً يساعد، على سبيل المثال، على حدوث الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي عموماً.

غير أن الماء والكحولات مذيبات بروتونية. وقد رأينا أن هذه المذيبات تستطيع أن تذوّب الأنيونات بقوة عبر الربط الهيدروجيني، وهذه الأنيونات تشكل عادة النصف المهم من الكاشف الأيوني وهكذا، وعلى الرغم من أن المذيبات البروتونية تذوّب الكاشف وتجعلها في تلامس مع الجزيء العضوي، فإنها تثبت في الوقت نفسه الأنيونات وتخفض من تفاعليتها بشكل كبير، وهي تضعف أساسيتها وتضعف معها قوتها النوكليوفيلية (الفقرة 8.5).

هنا يأتي دور المذيبات اللابروتونية. فهي تذوب المركبات العضوية عبر أجزائها المحبة للشحوم. وهي تذوب أيضاً المركبات اللاعضوية، ولكنها تفعل ذلك، كما رأينا منذ قليل، عبر تذويبها للكاتيونات. وتترك الأنيونات غير معاقة نسبياً وعلى درجة عالية من التفاعلية، وهي أكثر أساسية وأكثر نوكليوفيلية.

وقد أمكن الحصول باستخدام هذه المذيبات اللابروتونية على تأثيرات مثيرة في تشكيلة واسعة من التفاعلات. التفاعلات التي تجري في مذيبات بروتونية ببطء عند درجات عالية من الحرارة معطية مراديد منخفضة، وجد أنها تجري في مذيبات لابروتونية بسرعة عند درجة حرارة الغرفة معطية مراديد عالية. عند تغيير المذيب إلى مذيب لابروتوني يمكن أن تزداد سرعة التفاعل بمليون مرة تقريباً.

ومثلما تختلف المذيبات في قدرتها على تذويب الأيونات، فإن الأيونات تختلف في ميلها إلى التذوب. الشحنة المركزة على أيون صغير «قاس» يؤدي إلى ربط (أيون ـ ثنائي قطب) أقوى من الشحنة الموزعة على أيون أكبر «ليّن». وهكذا فإنه في مذيب معين يتذوّب F^- بقوة أكبر من تذوّب Cl^-، و Li^+ يتذوب بقوة أكبر من تذوّب Na^+.

توجد طريقة بديلة لدراسة استقرار أيون ما بالمذيب. وطبقاً لقوانين الكهرباء الساكنة رأينا (الفقرة 20.5) أن استقرار المنظومة المشحونة يزداد عند تشتت الشحنة. لندرس مثلاً حالة أيون متذوب (الشكل 1.7). تتجه النهايات الموجبة لجزيئات المذيب نحو الأنيون وتعدل جزئياً شحنته، وأثناء عملها هذا فهي نفسها تتعدل جزئياً. ويترك هذا جزيئات المذيب مع شحنة سالبة صافية، وهذا يعني أن النهايات السالبة الخارجية لا تبقى متوازنة تماماً مع النهايات الموجبة الداخلية. تصبح الشحنة السالبة المتركزة أصلاً على الأنيون الآن موزعة على مجمل السطح الخارجي الواسع جداً لجزيئات المذيب المتجمعة. ويؤدي هذا إلى تشتيت كبير جداً للشحنة، وبالتالي إلى استقرار هائل للأنيون. وتتثبت الكاتيونات بالطريقة نفسها، طبعاً، بتشتت الشحنة الموجبة على كامل جزيئات المذيب المتجمعة.

ومثل هذا التشتت أكثر أهمية في استقرار الأيونات الصغيرة مثل F^- و Li^+، أكثر مما هو في جزيئات أكبر مثل I^- أو Rb^+. التي تكون الشحنة موزعة أصلاً على سطح واسع نسبياً.

يميل توزع الشحنة سواء عبر التذوب أو داخل الأيون نفسه إلى تثبيت الكاتيونات والأنيونات العضوية مثلما يحدث بالنسبة للأيونات اللاعضوية. يلعب هذا التصور دوراً رئيساً في فهمنا للجزء الكبير من الكيمياء العضوية التي تتضمن مثل هذه الحقائق المتوسطة، وكنا قد بدأنا نتحقق سابقاً من ذلك عند دراستنا للكربوكاتيونات في الفصل الخامس.

وقد ناقشنا حتى الآن في هذه الفقرة تآثر الأنيون مع المذيب. ولكن يوجد مكون آخر للمحلول يجب أخذه في

حسباننا. فلكل أيون أيون معاكس له، وهذا يعني أنه يجب أن يوجد بالضرورة أيون ذو شحنة معاكسة. يكون الأيون اللاعضوي في المحاليل المائية الممددة متذوباً بقوة ومعزولاً بصورة جيدة عن شحنة أيونه المعاكس. أما في مذيب ذي قوة مذوِّبة أضعف أو ذي ثابت عزل كهربائي أخفض، كما في الميتانول مثلاً، أو في أحد المذيبات اللابروتونية التي درسناها فإن الأيون يشعر بهذه الشحنة وينجذب إليها. يوجد قياس للربط الأيوني، ويدعى شفع الأيونات المختلفين في شحنتهما بالشفع الأيوني.

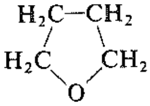
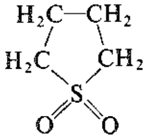
تعتمد قوة الربط الأيوني على طبيعة المذيب. يكون الربط الأيوني في المذيبات التي تذوب بصورة ضعيفة قوياً، حيث لا توجد جزيئات للمذيب بين شفع الأيونات، وهنا نقول أن الشفع الأيوني متلازم بشدة. يكون الربط الأيوني في المذيبات التي تذوِّب بقوة ضعيفاً، حيث يمكن لطبقة (أو طبقات) جزيئات المذيب أن تفصل شفع الأيونات وهنا نقول أن الشفع الأيوني غير متلازم بشدة.

تلعب الأشفاع الأيونية العضوية منها واللاعضوية دوراً مهماً للغاية في الكيمياء العضوية. يخضع الأيون في المحلول إلى قوى عديدة، ويكون التأثير المثبت للأيون المعاكس (تأثير المذيب مثلاً) هو التأثير الذي يجب أخذه في الحسبان دائماً.

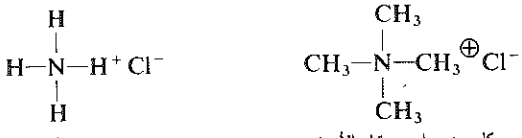
مسألة 1.7 صنف كلاً من المذيبات الآتية إلى بروتونية أو لابروتونية:

(a) $NH_3(l)$ أمونيا
(b) $SO_2(l)$ ثنائي أوكسيد الكبريت
(c) CH_2Cl_2 كلوريد الميتيلين
(d) CH_3CH_2OH إيتانول

(e) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ ثنائي متيل إيتر
(f) $CH_3C(=O)OH$ حمض الأسيتيك
(g) $CH_3C(=O)CH_3$ أسيتون
(h) $H-C(=O)-NH_2$ فورم أميد

(i) $H-C(=O)-N(H)-CH_3$ N-متيل الفورم أميد
(j) $CH_3C\equiv N$ أسيتونتريل
(k) 
رباعي هيدروفوران
(l) 
سولفولان

مسألة 2.7 كلوريد الأمونيوم غير ذواب في المذيبات العضوية غير القطبية مثله مثل معظم الأملاح اللاعضوية. غير أنه إذا أبدلت زمرة متيل بهيدروجينات NH_4^+ فإن الملح الناتج يبدي قابلية ذوبان ملحوظة في هذه المذيبات.



كلوريد الأمونيوم — كلوريد رباعي متيل الأمونيوم، ملح أمونيوم رابعي

(أ) كيف تعلل هذا التناقض؟ (ب) كيف يمكنك زيادة القدرة على الذوبان؟

لندرس الآن كيف يمكننا تطبيق ما ناقشناه حتى الآن على التفاعلات الكيميائية.

5.7 التفاعل S_N1: دور المذيب. الروابط (أيون ـ ثنائي قطب)

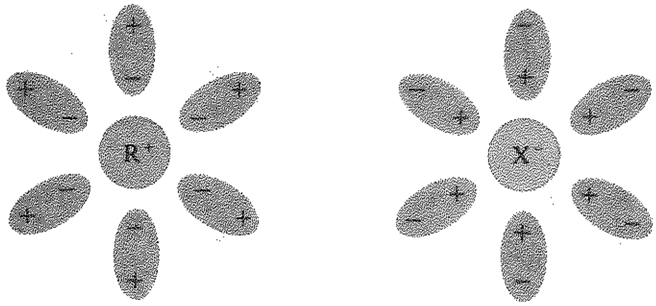
The S_N1 reaction: role of the solvent. Ion-dipole bonds

فسرنا عند مناقشة كل من التفاعلين S_N1 و S_N2 الفروق في التفاعلية بين الركائز المختلفة على أساس الفروق في كمية الطاقة اللازمة. فرأينا أن إحدى الركائز تتفاعل تفاعلاً أسرع من الأخرى وعزونا ذلك بصورة رئيسة إلى طاقة التنشيط E_{act}. في التفاعل S_N1، مثلاً، يكون الاختلاف في سرعة التفاعل بين الركائز الثالثية والثانوية متوافقاً مع الاختلاف في E_{act} بحدود 15 كيلو حريرة.

ولكننا لم نتناول في دراستنا مسألة أكثر أهمية وهي الحالة التي تتضمن كميات أكبر من الطاقة. كيف يمكننا تعليل حقيقة أن الاستبدال يحدث أم لا يحدث، حتى بالنسبة لمعظم الركائز الفعالة؟ تنكسر الرابطة بين الكربون والزمرة المغادرة، كما في الرابطة كربون ـ هالوجين في هاليد الألكيل مثلاً، بأي من الآليتين S_N1 أو S_N2، ويتطلب كسر الرابطة طاقة. من أين تأتي هذه الطاقة؟

يكون الجواب واضحاً في حالة التفاعل S_N2، إذ أن معظم الطاقة اللازمة لكسر الرابطة مع الزمرة المغادرة تتوافر من تشكيل الرابطة مع النوكليوفيل. عند الهجوم بوساطة OH^-، مثلاً، تنكسر الرابطة كربون ـ هالوجين، بينما تتشكل في الوقت نفسه الرابطة كربون ـ أكسجين.

ولكن ماذا يمكننا أن نقول بالنسبة لتفاعل S_N1؟ تكون الخطوة المعينة لسرعة التفاعل هنا تحللاً لامتجانساً «بسيطاً» لتحطيم الرابطة دون أن تتشكل رابطة لموازنتها. تبين طاقات تفارق الرابطة في الطور الغازي أن التحلل اللامتجانس لهاليد الألكيل يتطلب مقداراً عالياً من الطاقة يصل إلى 149 كيلوحريرة/مول في حالة بروميد ثالثي البوتيل، وتصل حتى أكثر من ذلك في حالة ركائز أخرى. ومع ذلك يحدث التحلل اللامتجانس في التفاعل S_N1 بسهولة عند درجات معتدلة من الحرارة بطاقة تنشيط E_{act} تتراوح بين 20 و 30 كيلوحريرة/مول فقط، وهذا يترك فرقاً في الطاقة يصل إلى 130 كيلوحريرة أو أكثر يجب توفيرها. من أين تأتي هذه القيمة الكبيرة جداً للطاقة؟



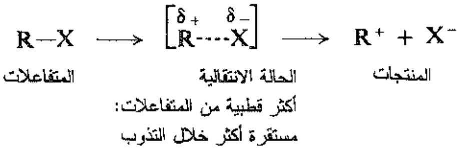
الشكل 4.7 : التآثرات (أيون ـ ثنائي قطب): كربوكاتيون وأنيون مذوّبان.

الجواب مرة أخرى هو من تشكل الرابطة. والأمر ليس تشكيل رابطة واحدة كما في التفاعل S_N2، ولكن تشكيل العديد من الروابط، وهي الروابط بين الأيونات الناتجة والمذيب. لا تتولد الأيونات على شكل دقائق عارية في الفراغ القريب من الطور الغازي، وبدلاً من ذلك فإنها تتولد على هيئة أيونات مذوّبة، تتجمع حول كل أيون مجموعة من جزيئات المذيب متجهة بنهاياتها السالبة نحو الكربوكاتيون وبنهاياتها الموجبة نحو الأنيون (الشكل 4.7). تكون كل

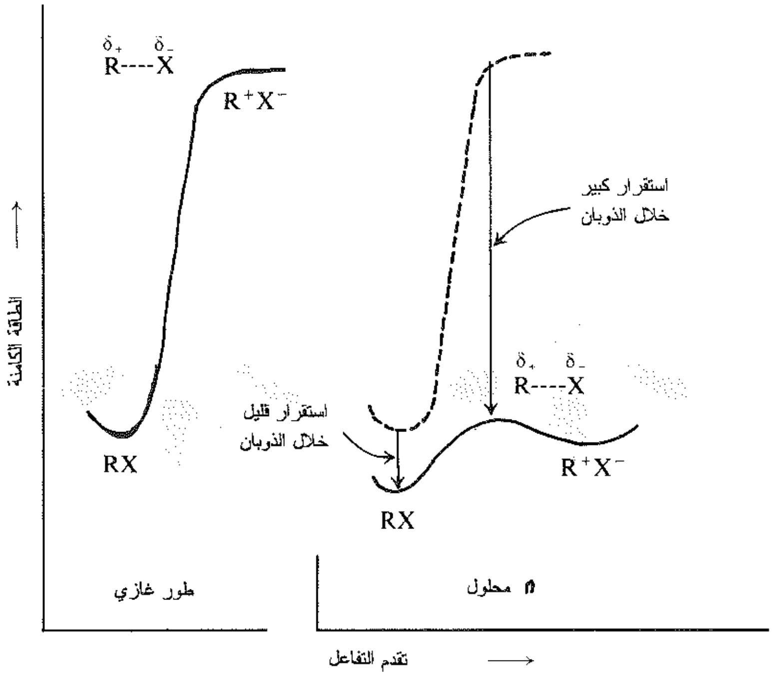
رابطة من الروابط (أيون ـ ثنائي قطب) بمفردها ضعيفة نسبياً، ولكنها توفر عندما تكون مجتمعة كمية كبيرة من الطاقة.

ولكن الأيونات هي منتجات التحلل اللامتجانس. وبما أننا نهتم هنا بسرعة التحلل اللامتجانس، فعلينا ألا ندرس المنتجات بل الحالة الانتقالية، ثم نقارن استقرارها مع استقرار مادة البدء المتفاعلة.

يملك المتفاعل عزم ثنائي قطب ويشكل روابط (ثنائي قطب ـ ثنائي قطب) مع جزيئات المذيب. (وفي الحقيقة يجب أن يُختار المذيب من أجل هذا الغرض، لأنه خلافاً لذلك لن تتذوب المادة المتفاعلة). رأينا أن الحالة الانتقالية تملك رابطة كربون ـ هالوجين ممتطة تتطور عليها جيداً شحنة موجبة وأخرى سالبة.



تملك هذه الرابطة عزم ثنائي قطب أكبر مما هو في المادة المتفاعلة، وتشكل روابط (ثنائي قطب ـ ثنائي قطب) مع المذيب تكون أكثر قوة. وبذلك يثبت المذيب الحالة الانتقالية بشكل أفضل من تثبيته للمادة المتفاعلة، مخفضاً بذلك طاقة التنشيط E_{act}، ومسرّعاً التفاعل (الشكل 5.7). ومثلما يثبت المذيب القطبي الأيونات المتشكلة في التحلل اللامتجانس، فإنه يثبت أيضاً الأيونات الابتدائية في الحالة الانتقالية التي تؤدي إلى تشكلها. في التفاعل S_N1 لا ينفصل جزيء الركيزة ببساطة، بل أنه ينفصل بفعل جزيئات المذيب.



الشكل 5.7 : تأثير المذيب على سرعة التحلل اللامتجانس لهاليد الألكيل. تكون الحالة الانتقالية أكثر قطبية من المتفاعل، وتكون أكثر استقراراً بفعل الروابط (ثنائي قطب ـ ثنائي قطب).

ما ناقشناه حتى الآن هو اختلاف التحلل اللامتجانس بغياب المذيب أو بحضوره. من الواضح أن تأثير المذيب يكون عظيماً، فهو يخفض طاقة التنشيط E_{act} بمقدار 130 كيلوحريرة أو أكثر، وبذلك يسمح للتفاعل بالحدوث.

لندرس الآن الخطوة التالية في تحليلنا ولنتساءل أي نوع من المذيبات يسنح بفصم لامتجانس أفضل؟ وبكلمات أخرى أي نوع من المذيبات يملك القوة المؤينة الأكبر؟ لنناقش من أجل السهولة تذوّب المنتجات وهي الأيونات بافتراض معقول، وهو أن العوامل التي تثبتها هي نفسها أيضاً العوامل التي تثبت الأيونات الابتدائية في الخطوة الانتقالية. وعلى هذا الأساس تتوقف القوة المؤينة للمذيب على تذويبها الجيد للأيونات. وبدورها تتوقف على قدرة المذيب على تذويب الأيونات جزئياً على قطبيته. وعندما تكون الأمور الأخرى متساوية فإنه كلما كان المذيب أكثر قطبية كلما كانت الروابط (أيون ـ ثنائي قطب) أقوى. وهكذا فإن التفاعلات S_N1 التي تشارك فيها الركائز المعتدلة تحدث بسرعة أكبر في الماء مما هي في الإيتانول، فهي تجري مثلاً في محلول 20% إيتانول (80:20، إيتانول:ماء) بصورة أسرع مما هي في محلول 80% إيتانول.

ولكننا رأينا في الفقرة 4.7 إن الأمر يتضمن أكثر بكثير من قطبية بسيطة. تتذوب الكاتيونات بصورة رئيسة عبر أشفاع من الالكترونات غير المشترك بها، أما الأنيونات فهي تتذوب بصورة رئيسة عبر الربط الهيدروجيني. وهنا تكون الكاتيونات كربوكاتيونات بسبب شحنتها المتشتتة، وهي تشكل روابط (أيون ــ ثنائي قطب) أضعف من أصغر الكاتيونات المعدنية. ولذلك يكون تذوب الكاتيون عند تأين هذه الركائز العضوية ضعيفاً نسبياً مهما كان المذيب. بينما يكون تذوب الأنيون هو الأكثر أهمية. ولهذه الغاية فإننا نرغب بمذيبات قادرة على الربط الهيدروجيني أي مذيبات بروتونية. وهكذا فإن التفاعلات S_N1 تجري بسرعة أكبر في الماء والكحولات ومزائج من الماء والكحولات أكثر من سرعتها في المذيبات اللاقطبية مثل DMF و DMSO و HMPT.

يمكننا أن نذهب إلى أبعد من ذلك. تكون القوة المؤينة بين المذيبات البروتونية هي الأعلى في المذيبات التي تشكل الروابط الهيدروجينية الأقوى، أي المذيبات ذات الهيدروجينات الأكثر حموضة. نذكر على سبيل المثال مركب 2،2،2–ثلاثي فلورو الإيتانول (CF_3CH_2OH) الذي هو أكثر حموضة من الإيتانول، ويعود سبب ذلك إلى السحب الالكتروني القوي الذي تمارسه ذرات الفلور، ويشكل هذا المركب روابط هيدروجينية أقوى من الزمر المغادرة، وهو يعد مذيباً جيداً للتفاعلات S_N1. وبالطريقة نفسها يعد حمض الفورميك (HCOOH) وحمض ثلاثي فلورو الأسيتيك (CF_3COOH) مذيبين مؤينين جيدين.

إن ما رأيناه في هذه الفقرة هو كيف يقوي المذيب التحلل اللامتجانس بجذب جزيء الركيزة وفصله. أما في الفقرة 9.7 فسنرى أن المذيب يستطيع أحياناً أن يفعل أكثر من الجذب، فهو يستطيع الدفع أيضاً.

مسألة 3.7 ما ناقشناه في هذه الفقرة هو التحلل اللامتجانس للركيزة المعتدلة. علل باستخدام الطريقة نفسها أن زيادة قطبية المذيب تؤدي إلى نقصان معتدل في سرعة التفاعل S_N1 الآتي:

$$RS(CH_3)_2^+ \longrightarrow (CH_3)_2S + R^+$$

$$R^+ \xrightarrow{H_2O,\ C_2H_5OH} ROH + ROC_2H_5$$

6.7 التفاعل S_N2: دور المذيب. المذيبات البروتونية واللابروتونية

The S_N2 reaction: role of the solvent. Protic and aprotic solvents

لنعد الآن إلى التفاعل S_N2، ونرى كيف يتأثر بالمذيب. لندرس المنظومة التي تعد حتى الآن الأكثر عمومية، وهي المنظومة التي تكون فيها الركيزة جزيئاً معتدلاً ويكون النوكليوفيل أنيوناً: مثلاً، التفاعل بين هاليد الألكيل و أيون الهيدروكسيد:

$$R\text{–}X + OH^- \longrightarrow R\text{–}OH + X^-$$

لنبدأ كما فعلنا مع الـ S_N1، ونرى كيفية حدوث التفاعل على نحو عادي، في المحلول، ونقارنه مع التفاعل في الطور الغازي، أي بدون مذيب على الإطلاق. لقد وجد للمرة الثانية، أن المذيب يمارس تأثيراً قوياً، ولكن في الاتجاه المعاكس. حيث يسرع المذيب التفاعل S_N1 بشكل هائل، ولكنه يبطيء التفاعل S_N2 إلى حد كبير، بنحو 10^{20}!

الآن، كيف نستطيع أن نفسر هذا الانقلاب المفاجئ؟ وكما يحدث دائماً عند التعامل مع التأثير على سرعة التفاعل، يجب أن نقارن المتفاعلات مع الحالة الانتقالية، وهذه المرة، يجب أن نرى كيف يتأثر كل منها بالمذيب. وبالتحديد، توجد مادتان متفاعلتان للدراسة في الخطوة الحالية لسرعة التفاعل في تفاعل الـ S_N2: هنا، هاليد الألكيل وأيون الهيدروكسيد. كما رأينا، يملك هاليد الألكيل عزم ثنائي قطب ويشكل روابط ثنائي قطب ـ ثنائي قطب ضعيفة مع المذيب. يحمل أيون الهيدروكسيد شحنة سالبة كاملة، ويشكل روابط أيون ـ ثنائي قطب قوية جداً مع المذيب. وتحمل الحالة الانتقالية شحنة سالبة كاملة، أيضاً، لكن الشحنة هنا موزعة بين الهيدروكسيل المهاجم والهاليد المغادر.

$$HO^- + R\text{—}X \longrightarrow \left[\overset{\delta-}{HO}\text{---}R\text{---}\overset{\delta-}{X}\right] \longrightarrow HO\text{—}R + X^-$$

المتفاعلات — شحنة مركزة — مستقر أكثر من الحالة الانتقالية خلال التذوب

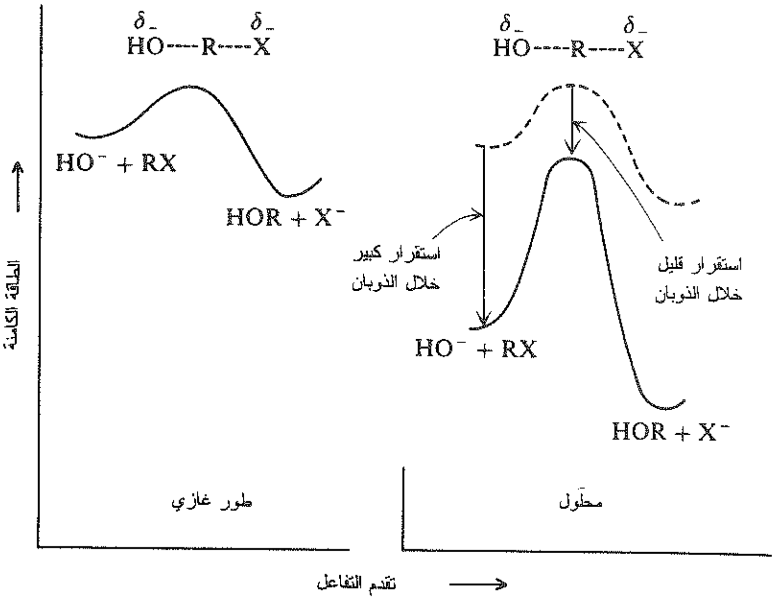
الحالة الانتقالية — شحنة متشتتة

المنتجات

ويكون ارتباط المذيب بهذه الشحنة المشتتة أضعف بكثير من ارتباطه بالشحنة المركزة التابعة لأيون الهيدروكسيد الصغير، لذلك يؤدي المذيب إلى استقرار المتفاعلات ـ وخصوصاً النوكليوفيل ـ أكثر مما يؤدي إلى استقرار الحالة الانتقالية، يرفع الـ E_{act} ويبطء التفاعل (الشكل 6.7). لذلك يكون هنا تذوب النوكليوفيل الأنيوني هو العامل المهيمن. فيجعله مستقراً ـ نسبة إلى الحالة الانتقالية ـ يقوم المذيب بتخميل النوكليوفيل. لقد قيس فعلياً تخميل النوكليوفيل بالمذيب، جزيء بجزيء. ودرس تفاعل بروميد المتيل في الطور الغازي مع أيونات هيدروكسيد مميهة إلى درجات مختلفة، وحصل على النتائج التالية:

$$CH_3Br + (H_2O)_n{\cdot}OH^- \xrightarrow{\text{طور غازي}} CH_3OH + Br^-$$

$n =$	0	1	2	3	في المحلول
$K =$ النسبية	1	0.6	0.002	0.0002	10^{-16}



الشكل 6.7 : تأثير المذيب في سرعة هجوم أيون الهيدروكسيد على هاليد الألكيل. يملك النوكليوفيل شحنة مركـزة أكثر من الحالة الانتقالية، ويكون أكثر استقراراً بالروابط أيون - ثنائي قطب.

نرى ابتداءً من المنظومة الخالية من الماء إنه عند زيادة عدد جزيئات الماء نسـبة إلـى أيـون الهيدروكسـيد تنخفـض سرعة التفاعل بشكل ثابت وأخيراً تهبط السرعة في المحلول إلى جزء صغير من قيمتها الأولية.

ولكن تختلف قوة التذوب من أنيون إلى أنيون، وكذلك يختلف التحميل الذي يسببه. لندرس تفاعل بروميد المتيـل مع أيونات هاليد مختلفة.

$$CH_3Br + X^- \longrightarrow CH_3X + Br^-$$

في الطور الغازي، يوضح ترتيب تفاعلية أيونات الهاليد $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ قوة الرابطـة C–X المتشـكلة, ولكـن، ينعكس ترتيب التفاعلية في محلول الميتانول ويصبح $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

ويكون تفسير ذلك سهلاً. إذ تختلف قوة التذوب من أنيون إلى آخر، وتختلف معه درجة التحميل. يكون الفلوريـد هو الهاليد الأصغر، والأكثر تركيزاً للشحنة، وكما رأينا (الفقرة 4.7) فهو يشكل الروابط أيون - ثنـائي قطـب الأقـوى – روابط هيدروجينية في الميتانول - وبالتالي يكون هو الهاليد الأكثر تحميلاً ويكون اليوديد أكبر هذه الهاليدات له شحنة مشتتة، فهو الأقل قوة على التذوب وبالتالي الأقل تحميلاً. لا نقارن في الميتانول بين أيون فلوريـد عـارٍ، ولكننـا نقـارن بين أيون فلوريد مذوب بقوة مع أيون يوديد ضعيف التذوب. يكون اليوديد الأسرع تفاعلاً ليس - كما يعتقـد – بسـبب تفاعليته الكامنة، ولكن بسبب كونه الأقل تذوباً. يعد المذيب الجزء المتمم لبنية الجزيء المذوب ويكون أيون الفلوريد في الميتانول كاشفاً مختلفاً عن أيون الفلوريد وهو في الحالة الغازيـة – وفـي هـذه المسـألة – مـن أيـون الفلوريـد فـي الـ DMF. ونلاحـظ ترتيبيـن مختلفيـن للتفاعليـة فـي التفـاعل مـع بروميـد المتيـل لأننـا نتعـامل مـع شـكلين مختلفيـن للنوكليوفيل: غير مذوب ومذوب.

حتى الآن، كنا نناقش الفرق في التفاعل S_N2 عند غياب وعند وجود المذيب. الآن، ما هو تأثير الانتقال من مذيب معين إلى مذيب آخر؟

عموماً، عند المقارنة بين مذيبات متشابهة نجد أنه كلما ازدادت القطبية ازداد بطء التفاعل، ويكون الاستقرار الحاصل بالمذيب الأكثر قطبية أقوى على الأنيونات النوكليوفيلية من أجل الحالة الانتقالية. وتزداد الـ E_{act} (مرة أخرى يكون هذا الأمر معاكساً لما شاهدناه في التفاعلات S_N1).

ولكن تأثيرات هذه القطبية وحدها لا تكون كبيرة جداً، وعلى عكس ذلك، تكون تأثيرات التغيير من مذيب بروتوني إلى مذيب لابروتوني مثيرة وغير مألوفة. تجري التفاعلات S_N2 في مذيبات مثل ثنائي متيل السلفوكسيد DMSO، وثنائي متيل الفورم أميد DMF، أو سداسي متيل فسفور ثلاثي الأميد HMPT أسرع بمليون مرة من الكحول أو مزيج الكحول والماء. ومرة أخرى، يكون تذوب الأنيون هو العامل الأهم: كلما كان تذوبه أكبر - نسبة إلى الحالة الانتقالية - كان التفاعل أبطأ. نحن نعلم أن التذوب الأقوى للأنيونات، يكون عن طريق الربط الهيدروجيني - في بعض الأحيان يكون ممكناً في المذيبات البروتونية ولكن ليس في المذيبات اللابروتونية -. تذوب المذيبات اللابروتونية بشكل رئيس الكواشف الأيونية بوساطة ربطها للكاتيون؛ فهي تترك الأنيون حراً نسبياً وعالي التفاعلية. يجب ألا ننسى، ضمنياً على الأقل، أننا نناقش التأثيرات في الأنيون نسبة إلى التأثيرات في الحالة الانتقالية. ويمكن تبرير تركيز اهتمامنا على الأنيون ببساطة بسبب أن التذوب هنا أكثر أهمية، وعادة - ولكن ليس دائماً - تكون الاختلافات في التذوب على نفس الدرجة من الأهمية.

مسألة 4.7 إن ما ناقشناه في هذه الفقرة هو النوع الأعم من التفاعلات S_N2، يهاجم فيه النوكليوفيل الأنيوني ركيزة معتدلة. باستخدام نفس الطريقة، اقترح تفسيراً ممكناً للحقائق التالية:

(آ) تسبب زيادة قطبية المذيب زيادة كبيرة في سرعة الهجوم S_N2 الذي تقوم به الأمونيا على هاليد الألكيل.

$$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+ + X^-$$

(ب) تسبب زيادة قطبية المذيب نقصاناً كبيراً في سرعة الهجوم S_N2 الذي يقوم به أيون الهيدروكسيد على أيون ثلاثي متيل السلفونيوم.

$$\underset{\text{أيون ثلاثي متيل السلفونيوم}}{HO^- + (CH_3)_3S^+} \longrightarrow \underset{\text{ثنائي متيل السلفيد}}{CH_3OH + (CH_3)_2S}$$

(جـ) تسبب زيادة قطبية المذيب تناقصاً صغيراً في سرعة الهجوم S_N2 الذي يقوم به ثلاثي متيل الأمين على أيون ثلاثي متيل السلفونيوم:

$$\underset{\text{ثلاثي متيل الأمين}}{(CH_3)_3N} + \underset{\text{أيون ثلاثي متيل السلفونيوم}}{(CH_3)_2S^+} \longrightarrow \underset{\text{أيون رباعي متيل الأمونيوم}}{CH_3N(CH_3)_3^+} + \underset{\text{ثنائي متيل السلفيد}}{(CH_3)_2S}$$

7.7 التفاعل S_N2: التحفيز انتقالي الطور The S_N2 reaction: phase-transfer catalysis

عند التحول من مذيب بروتوني إلى مذيب لابروتوني، نكون قد خطونا خطوة في اتجاه وسط التفاعل S_N2 المثالي: في الطور الغازي، حيث يكون الأنيون غير معاق بشكل كامل وشديد التفاعلية. مع ذلك، وحتى المذيب اللابروتوني يستطيع أن يذوب الأنيونات، فهو قطبي، ويشكل روابط أيون ـ ثنائي قطب. ويمكن أن نتصور، من وجهة نظر تفاعلية النوكليوفيل فقط، أن المذيب المثالي يجب أن يكون منخفض القطبية جداً مثل هيدروكربون أو هاليد عضوي: مثلاً البنزين (C_6H_6) أو كلوريد الميتيلين (CH_2Cl_2). ولكن الغاية من المذيب هي جعل المتفاعلات تتلامس، فالركيزة العضوية تتذوب في مثل هذا المذيب، ولكن الكاشف الأيوني لن يذوب. وتبدو هذه المسألة ـ مثل الكاشف ـ غير قابلة للحل. ولكن هل هي كذلك؟

خذ على سبيل المثال، التفاعل بين هاليد الألكيل وسيانيد الصوديوم. يكون السيانيد قوي الأساسية، فهو أنيون نوكليوفيلي، ويحل محل الهاليد ليعطي الألكيل سيانيد أو النتريل (كما سنرى في الفقرة 8.19، تعد هذه الخطوة مهمة في اصطناع الحموض الكربوكسيلية). إن الطريقة التقليدية لإجراء هذا التفاعل هي استخدام مذيب – بروتوني أو لابروتوني ـ قادر على تذويب كلا الكاشفين.

$$R{-}X \;+\; CN^- \longrightarrow R{-}CN \;+\; X^-$$

هاليد ألكيل — أيون سيانيد — ألكيل سيانيد (النتريل) — أيون هاليد

عوضاً عن ذلك، لنفرض أن لدينا محلولاً من هاليد ألكيل في مذيب عضوي لاقطبي ومحلولاً من سيانيد الصوديوم في الماء، وأننا مزجنا المحلولين معاً. لا تمتزج المذيبات المستخدمة وتشكل طبقتين – طورين. يمكننا تسخين هذا المزيج فترة طويلة، ولكن لن يحدث أي شيء. تبقى الركيزة في الطبقة العضوية ويبقى النوكليوفيل في الطبقة المائية، ولا يفعلان ما هو مطلوب فعله، إذا كان المطلوب هو حدوث تفاعل لأن المواد المتفاعلة لا تستطيع أن تتصادم.

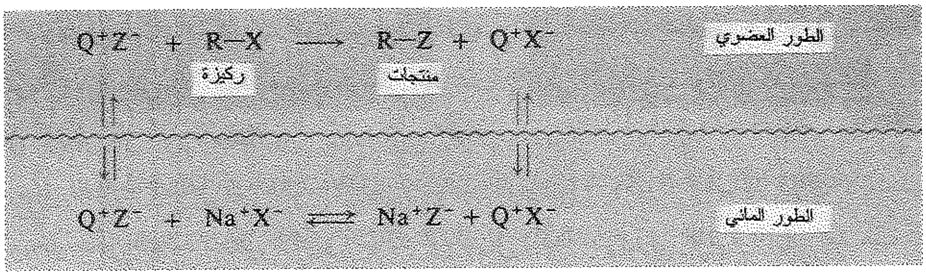
إذا أضفنا، عندئذ، إلى هذا المزيج كمية صغيرة من ملح أمونيوم رابعي: مركب استبدلت بهيدروجينات أيون الأمونيوم فيه زمر ألكيلية –متيل أو من الأفضل زمر نظامي البوتيل. وللتبسيط، فإننا سوف نسمي هذا الكاتيون الرابعي (Q^+). لكي نجعل الأمور واضحة، فإن الأنيون في هذا الملح سيكون هو البيسلفات HSO_4^-.

ملح أمونيوم — ملح أمونيوم رابعي

والآن، يحدث أمر مدهش: فبوجود كمية محفزة من هذا الملح الرابعي، يتفاعل هاليد الألكيل والسيانيد – يبدو ظاهرياً أن كلاً منهما ما زال منفصلاً في طوره ـ بسرعة في شروط معتدلة ليعطي مردوداً عالياً من النتريل.

يعد هذا الحدث مثالاً عما قدمه شارلز م. ستاركز Charles M. Starks (شركة زيت دولية) أحد رواد هذا المجال، وسمي التحفيز انتقالي الطور. والآن، كيف يتحقق ذلك بالضبط؟ لخص ستاركز الدورة الحفزية كما هو موضح في

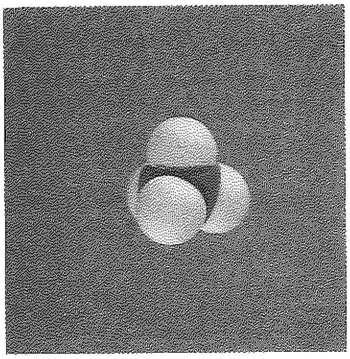
الشكل 7.7. يتوقف كل شيء على حقيقة أن زمر الألكيل في الأيون الرابعي تجعله محباً للشحم، وبالتالي قادراً على الدخول في الطور العضوي. لكنها لا تستطيع الذهاب وحدها، لتوازن شحنتها الموجبة فيجب أن تأخذ معها الأنيون. أحياناً يكون هذا الأنيون الأيون المعاكس الأصلي: البيسلفات؛ لا يملك هذا الأنيون الضعيف عملياً أي قوة نوكليوفيلية، ولا يفعل شيئاً.

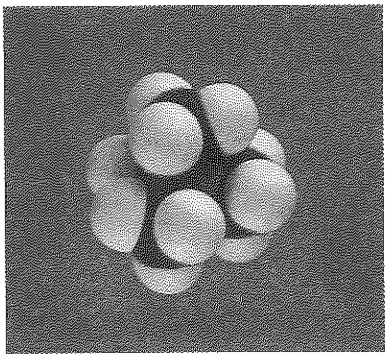


الشكل 7.7 : التحفيز انتقالي الطور. يملك أيون الأمونيوم الرابعي خاصيتي المحب للماء والمحب للشحم. يتردد جيئة وذهاباً بين الطور المائي والطور العضوي، آخذاً معه أنيوناً: النوكليوفيل (Z^-) أو الزمرة المغادرة (X^-). يكون النوكليوفيل في الطور العضوي عملياً غير مذوب ويتفاعل بسرعة مع الركيزة (R–X).

لكن معظم الأيونات في الطور المائي هي أيونات السيانيد (أو أي نوع من النوكليوفيل المستخدم) وهي الأكثر احتمالاً أن تنتقل إلى الطور العضوي. لدينا الآن أيونات سيانيد في وسط غير محتمل أبداً: مذيب لاقطبي. وقد يكون تركيزها فيه صغيراً جداً، ولكنها تكون عملياً غير مذوبة وعالية التفاعلية. ويحدث الاستبدال بسرعة فيتشكل النتريل ويتحرر أيون الهاليد. ينقل أيون الهاليد إلى الطور المائي بوساطة الأيون الرابعي عند عودته من رحلته. و هكذا يستمر التفاعل حيث ينتقل الأيون الرابعي جيئة وذهاباً بين الطورين آخذاً معه الأنيونات: تارة الأيون المعاكس الأصلي، وتارة أخرى أحد أيونات الهاليد المزاحة، وأحياناً النوكليوفيل، أيون السيانيد. وعندما يحصل ذلك أخيراً يحدث التفاعل، لذلك، يكون التحفيز نتيجة انتقال النوكليوفيل من طور إلى آخر.

هنالك عامل آخر يكون ذا صلة هنا. كما رأينا سابقاً (الفقرة 4.7) توجد الأملاح في معظم المذيبات إلى حد ما على شكل أزواج أيونية. يتحسس الأيون الشحنة المعاكسة لأيونه المعاكس وينجذب إليه. وكلما كان المذيب أقل قطبية - أي أخفض تذوبياً - يكون الزوجان الأيونيان أقوى، تستبدل رابطة معينة بأخرى. يميل هذا التجاذب الكهربائي الساكن إلى استقرار الأنيون، أيضاً، وبفعله هذا يخمل الأنيون بوصفه نوكليوفيلاً وبوصفه أساساً. وهكذا، نعتقد أنه عند التحول إلى مذيب لاقطبي فإننا ببساطة فتستبدل نوعاً من التخميل بآخر، لكننا نجد هنا ميزة أخرى للأيون الرابعي بصفته حفازاً انتقالي الطور. تكون زمر الألكيل التي تجعله محباً للشحم زمراً كبيرة تحجب الأنيون من الشحنة الموجبة على النتروجين (انظر الشكل 8.7). ويكون الأنيون منجذباً بقوة أضعف إلى هذه الشحنة المدفونة داخل الأيون الرابعي من الشحنة المركزة على الكاتيون المعدني. يكون الزوجان الأيونيان غير مرتبطين بإحكام ويصبح الأنيون نسبياً حراً وعالي التفاعلية.





(أ) (ب)

الشكل 8.7 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: الذوبانية، النماذج: (أ) أيون الأمونيوم NH_4^+ (ب) أيون رباعي متيل الأمونيوم $(CH_3)_4N^+$. الزمر الأربع المحبة للشحم في (ب) تجعل الأيون ذواباً في المذيبات العضوية. بنفس الوقت، فإنها تحجب الشحنة الموجبة عن النتروجين والشحنة السالبة عن الأيون المعاكس، وبالتالي تخفض التزاوج الأيوني حتى الحد الأدنى.

ترجع قوة التحفيز انتقالي الطور إلى أنها تخفض القوتين الرئيستين المخملتين للأنيون: التذوب والتزاوج الأيوني. وهنالك وجوه كثيرة للطريقة. فليس هناك حاجة لوجود طور مائي: يمكن للسيانيد أن ينتقل إلى الطور العضوي مباشرة من سيانيد الصوديوم الصعب. ولا حاجة لإضافة مذيب عضوي: فالركيزة نفسها، إذا كانت سائلة، يمكن أن تقوم بدور المذيب، ولا ضرورة لأن يكون عامل انتقالي الطور أيونياً، إذ يمكن أن يكون عوضاً عن ذلك جزيئاً معتدلاً؛ ومن أهم هذه المحفزات المعتدلة، كما سنجد، الإتيرات التاجية والتي بدراستها يمكن أن ندخل مجالاً ساحراً من العلاقات المفيدة جداً (الفقرة 19.13).

وفي أشكاله المختلفة بدأ التحفيز انتقالي الطور ثورة تقنية في طريقة إجراء التفاعلات الكيميائية، في المختبر وفي المصنع: ليس فقط الاستبدال النوكليوفيلي، ولكن تفاعلات الحذف والإضافة والأكسدة والإرجاع. لقد أعطت الكيميائي العضوي أداة جديدة قوية لمساعدته على الوصول إلى هدفه الرئيس: وهو التحكم في التفاعل العضوي.

مسألة 5.7 ما هي مميزات استخدام بيسلفات رابعي بمثابة حفاز عوضاً عن، ولنقُل، هيدروكسيد رابعي؟

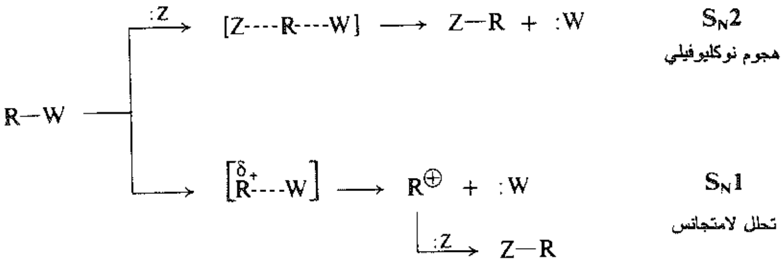
8.7 S_N2 مقابل S_N1: تأثير المذيب S_N2 *vs.* S_N1: effect of the solvent

رأينا أن الاستبدال النوكليوفيلي، يمكن أن يجري بآليتين مختلفتين S_N2 و S_N1، وفي هذا الفصل ناقشنا تأثير المذيب على كل آلية منهما، وبالفعل نرى في تأثيرات المذيب هذه دليلاً إضافياً آخر على وجود آليتين: فرق آخر بين هذين النوعين من التفاعل هو من حيث المقدار غاية في الغرابة. يوجد تفاعلان يختلفان، في الطور الغازي، في السرعة، بمقدار هائل إلى حد لا يصدق: الأول يجري بسرعة بطيئة جداً بحيث أنها لا تقبل القياس بينما يكون الآخر سريعاً

جداً. ومع ذلك فإن المذيب يسرع أحدهما ويبطئ الآخر إلى الحد الذي يجعلنا عند الأخذ بالحسبان لكيمياء المحاليل ننتبه إلى التنافس بين التفاعلين.

ناقشنا في الفقرة 23.5 هذا التنافس بين S_N2 و S_N1. فمن أجل ركيزة معينة في شروط محددة، نسأل، ما هو المسار الذي سيسير فيه التفاعل؟ وماذا، إن كان هنالك شيء يمكن فعله لتوجيه التفاعل في اتجاه معين أو في اتجاه آخر؟

المسألة ببساطة هي كالتالي. تعتمد الآلية المتبعة على أي من التفاعلين ستقوم به الركيزة بشكل أسرع: هجوم من قبل النوكليوفيل أو تحلل لامتجانس لتشكيل الكربوكاتيون.



ولمعرفة ما هي العوامل التي تحدد هذه السرع النسبية، فقد ناقشنا سابقاً الركيزة والنوكليوفيل.

دعنا نعد الآن إلى مكون ثالث لمنظومة التفاعل هو المذيب.

للتنبؤ بتأثير المذيب في التفاعل وفق إحدى الآليتين، وكما نعلم، يجب أن نقارن المتفاعلات مع الحالة الانتقالية من أجل نوع المنظومة المتضمنة. لندرس النموذج الأعم من الاستبدال النوكليوفيلي: الهجوم الذي يقوم به أنيون نوكليوفيلي على ركيزة معتدلة. لقد فحصنا تلك المنظومة بالتفصيل في الفقرات 5.7 - 7.7، ورأينا أن تأثيرات المذيب تكون مختلفة تماماً وبوضوح في الآليتين.

يُفضَّل التفاعل S_N1 بوساطة المذيبات عالية القوة التأينية، وهذا يعني المذيبات البروتونية القطبية التي تساعد على دفع الزمرة المغادرة خارج الجزيء. والتفاعل S_N2 بوساطة المذيبات التي تجعل استقرار (وبالتالي تحمل) النوكليوفيل الأنيوني نحده الأدنى: المذيبات اللابروتونية أو المذيبات ذات القطبية المنخفضة، كما في التحفيز انتقالي الطور.

ليس من قبيل المصادفة أن توضح تأثير البنية على التفاعلية في الفقرتين 14.5 و 21.5. لقد اخترنا في حالة S_N2 تفاعلاً يحدث في مذيب لا بروتوني DMF، ومن أجل S_N1 تفاعلاً يجري في مذيب قطبي، ارتباط هيدروجيني قوي (نوكليوفيلي ضعيف) مثل CF_3COOH.

(إننا نرى فعلياً عند دراسة تأثير المذيب، جزئياً، عاملاً نوقش سابقاً: وهو طبيعة النوكليوفيل. فنحن نقدم في مذيب لابروتوني في شروط انتقالي الطور، نوكليوفيلاً قوياً، وهذا يفضل بالطبع حدوث التفاعل وفق S_N2).

بين مكونات منظومة التفاعل هذه، قلنا سابقاً أن المذيب هو الذي يقدم الوسيلة الأهم للتحكم بالتفاعل. إننا مقيدون في اختيارنا للركيزة والنوكليوفيل برغبتنا في صنع منتج معين. ولكن عند اختيار الوسط الذي سيجري فيه التفاعل، نكون قد فتحنا على أنفسنا بسرعة مجالاً واسعاً من الإمكانات: من المذيبات النوكليوفيلية الضعيفة شديدة التأين إلى المذيبات اللابروتونية أو انتقالية الطور.

ناقشنا في هذه الفقرة تأثير المذيب على التنافس بين التفاعلات التي تجري وفق الآليتين S_N2 و S_N1. والآن لنستمر

في مناقشة التنافس ليس بين هاتين الآليتين المنفصلتين تماماً، ولكن بين العوامل التي تعين فعلياً ما يحدث: القوة النوكليوفيلية، والإعاقة الفراغية وتشتت الشحنة. وهنا، سنجد أن المذيبات تلعب دوراً مهماً جداً، (في الحقيقة الدور الرئيس).

9.7 الحلحلة. الدعم النوكليوفيلي للمذيب Solvolysis. Nucleophilic assistance by the solvent

قلنا سابقاً (الفقرة 8.5) إن الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي في أوجهه المختلفة كان لسنوات طويلة الأكثر دراسة ـ من أكثر الأمور جدلاً ـ في مجال الكيمياء العضوية. لقد كانت السمة الأكثر أهمية في الدراسة ـ والأكثر جدلاً ـ مركزة على الحالة الخاصة التي يكون فيها المذيب نوكليوفيلاً: الحلحلة.

$$\underset{\text{مذيب}}{R–X + :S} \longrightarrow R–S + :X^-$$

ليس هنالك إضافة لنوكليوفيل قوي، ولذلك تقع الحلحلة من أجل ركائز كثيرة في الفئة التي تدعى S_N1. وهذا يعني أن التفاعل يجري وفق خطوتين أو أكثر مع تشكل مركب متوسط هو كاتيون عضوي. إن هذا المركب المتوسط هو لب المشكلة: طبيعته، كيف يتشكل وكيف يتفاعل. وعند دراستنا للحلحلة فإننا ندرس جميع التفاعلات S_N1، وبطرق عدة، وكل التفاعلات التي تتضمن كربوكاتيونات متوسطة.

من المحتمل أن يكون السؤال الأكبر الذي يتطلب الإجابة عليه هو: ما هو الدور الذي يلعبه المذيب تماماً؟ من جهة فقط يقوم ببساطة بالتجمع حول الكربوكاتيون والأنيون ـ والحالة الانتقالية تقود إلى تشكلهما ـ وهكذا يساعد في التحلل اللامتجانس عن طريق تشكل روابط أيون ـ ثنائي قطب؟ أو من جهة أخرى هل يقوم جزيء مذيب مفرد بدور النوكليوفيل فيساعد على دفع الزمرة المغادرة خارج الجزيء؟ (انظر الشكل 9.7) لا يمكن استخدام الحركية هنا لإعطاء جواب مباشر مع العلم أن المذيب لا يتغير خلال مسيرة التفاعل.

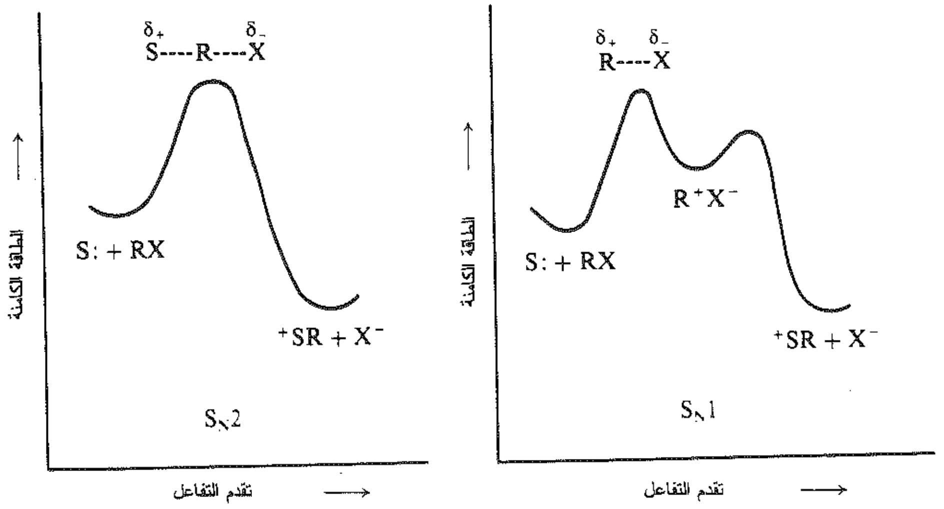
يبدو من الواضح أن المذيب يستطيع أن يقدم دعماً نوكليوفيلياً للمنظومة. وتعتمد قوة هذا الدعم على:

(أ) القوة النوكليوفيلية للمذيب.

(ب) مدى الحاجة إلى الدعم.

(جـ) الحدث الذي يكون فيه الكربون متاحاً فراغياً للجزيء الذي هو بحاجة إلى الدعم.

فمثلاً، يعد الماء والميتانول والإيتانول نوكليوفيلات قوية عند استخدامها مذيبات. أي أن حمض الأسيتيك (CH_3COOH) أضعف وحمض الفورميك ($HCOOH$) أكثر ضعفاً. وتكون المذيبات ثلاثي فلورو حمض الأسيتيك (CF_3COOH) والكحول ثلاثي فلورو الإتيل (CF_3CH_2OH) والكحول سداسي فلورو الإيزوبروبيل ($CF_3CHOHCF_3$) ضعيفة جداً؛ تسحب ذرات الفلور ذات الكهرسلبية العالية الالكترونات بقوة من الأكسجين، وبالتالي تخفض من أساسيتها ومن قوتها النوكليوفيلية.



الشكل 9.7 : تغيرات الطاقة الكامنة عند تقدم التفاعل: الحلحلة وفق الآليتين S_N2 و S_N1: يتضمن S_N2 خطوة واحدة، مع هجوم نوكليوفيلي على الركيزة من قبل المذيب ليعطي المنتج مباشرة. تتضمن الحلحلة S_N1 خطوتين (أو أكثر) بدون هجوم نوكليوفيلي من المذيب على الركيزة، ويكون المركب المتوسط كربوكاتيوناً.

لقد وجد أن تفاعلية الركائز الثالثية تعتمد على القوة النوكليوفيلية للمذيب وبشكل رئيس على قوتها التأينية (الفقرة 5.7). يكون تشكل الكاتيون الثالثي سهلاً نسبياً يحتاج إلى دعم نوكليوفيلي قليل، وعلى كل حال، يعيق الازدحام مثل هذا الدعم.و تعتمد تفاعلية الركائز الثانوية على كل من القوة النوكليوفيلية والقوة التأينية للمذيب، ويكون تشكل الكاتيونات الثانوية أكثر صعوبة ويحتاج إلى دعم نوكليوفيلي. ومن المحتمل أن يكون التفاعل من النوع S_N2 بشكل مباشر في معظم الركائز الأولية. خطوة وحيدة ويقوم المذيب بدور النوكليوفيل.

لنركز الآن على ركائز الألكيل الثانوية. ماذا نعني بعبارة الدعم النوكليوفيلي على وجه التحديد؟ قبل كل شيء يختلف هذا الدعم عن نوع الهجوم S_N2، بما يلي: إنه يؤدي إلى تشكل كاتيون متوسط وليس المنتج. وكذلك يختلف عن التذوب solvation العام بأنه يتضمن جزيئاً واحداً من المذيب، وليس مجموعة من الجزيئات المتعنقدة. تهاجم جزيء المذيب الركيزة من الطرف الخلفي وتقوم بدور نوكليوفيل، وتساعد على دفع الزمرة المغادرة لتخرج من الطرف الأمامي. ويتشكل عندئذ الكربوكاتيون ـ أو على الأغلب شيء ما له الكثير من صفات الكربوكاتيون ـ ويلتصق جزيء من المذيب إلى طرفه الخلفي والزمرة المغادرة إلى طرفه الأمامي.

$$:S + R{-}X \longrightarrow \left[\overset{}{S}{\cdots}\overset{\delta_+}{R}{\cdots}\overset{\delta_-}{X}\right] \longrightarrow S{\cdots}R^+X^- \longrightarrow \text{المنتج}$$

الحالة الانتقالية — يعطي المذيب مساعدة نوكليوفيلية

الحالة الانتقالية — كربوكاتيون مذاب نوكليوفيلي

وقد يكون كل منهما مرتبطاً إلى الكربون عن طريق تراكب انتفاخ لأحد المدارات *p* للكربون ــ المدار *p* الفارغ في الكربوكاتيون التقليدي. وتكون الهندسة مشابهة للحالة الانتقالية في التفاعل S_N2 ولكنها مركب متوسط وتتوافق مع الطاقة الدنيا في منحني تقدم التفاعل. إذا كانت الزمرة المغادرة أنيوناً، وكان المذيب ذا قطبية معتدلة، فإن الارتباط بين الكاتيون والأنيون يكون في معظمه ربطاً كهرساكناً، ويكون الكلام عن زوجين أنيونيين (على الرغم من أن جزيء

مذيب واحد يلعب دوراً خاصاً هنا، وبالطبع تتعنقد جزيئات المذيب الأخرى حول الأيونات وتؤدي دورها المعتاد).

يتفاعل الآن هذا المركب المتوسط الكاتيوني مع هذا الكربوكاتيون النوكليوفيلي المذوب. يفتح أمامه مجالاً واسعاً من التفاعلات التي يمكن أن تقوم بها الكربوكاتيونات. ففي التفاعل الذي نهتم به هنا، تتحد مع جزيء المذيب ــ مع تشكل رابطة كاملة ـ لتعطي المنتج. وإذا كانت الزمرة المغادرة في وقت حدوث التفاعل مع المذيب يحدث من الجهة الخلفية. ومن ناحية أخرى، إذا استمر الكاتيون فترة طويلة تكفي لاستبدال جزيء مذيب آخر بالزمرة المغادرة، فإنه يتشكل مركب متوسط متناظر، ويكون من المحتمل أن يحدث هذا التفاعل من الأمام ومن الخلف. لذلك، يمكن أن يحدث التذوب مع انقلاب كامل أو مع انقلاب مضاف إليه مقادير مختلفة من الرسمزة.

كشف العمل الممتاز الذي قام به سايول ونستين Saul Winstein (جامعة كاليفورنيا ــ لوس أنجلوس) عن السلوك المفصل للالكترونين الأيونيين اللذين يعدان مركبات متوسطة في بعض حالات الحلحلة: الزوجان الأيونيان الوثيقا الارتباط (ذوا ألفة شديدة)، حيث يكون الكاتيون التابع لهما حراً بشكل يكفي ليدور حول نفسه ويفقد التشكيل، ومع ذلك يكون مرتبطاً بإحكام بحيث تكون إعادة الاتحاد مع المركب المرتبط برابطة مشتركة مفضلاً الزوجين الأيونيين القليلي الارتباط (المفصولة بالمذيب) ويكون الكاتيون التابع لهما عرضة لهجوم النوكليوفيلات الخارجية. إن الدور الذي يلعبه الزوجان الأيونيان في الاستبدال النوكليوفيلي كان موضوع بحث كبير جداً، وربما كان أكثر عرضة للمناقشة من دور المذيب؛ ولكن هذا مجال كبير من كيمياء معقدة، لا نستطيع أن نتصدى له في هذا الكتاب.

ثمة اقتراح يقول أن هنالك طيفاً مستمراً من الآليات للحلحلة تمتد من التفاعل S_N1 التقليدي من جهة إلى تفاعل الخطوة الواحدة S_N2 من الجهة الأخرى. ويتضح من منحنيات تقدم التفاعل أن النهاية الدنيا لطاقة الكربوكاتيون تصبح أقل عمقاً عندما نبتعد عن الجهة S_N1، وتختفي النهاية عند الطرف S_N2 حيث نحصل على نهاية عظمى وحيدة.

وفيما بين نهايتي الطيف، تقع الآليات المتضمنة درجات متفاوتة من الدعم النوكليوفيلي للمذيب. وأطلق بول سكلير Paul Schleyer، الذي صورته للدعم النوكليوفيلي مماثلة لما وصفناه سابقاً، على هذه الآليات اسم «الآليات S_N2 المتوسطة»، أي التفاعلات S_N2 المتضمنة تشكل مركب متوسط، تملك مثل هذه الآلية صفات كل من الآليات التقليدية، والتفاعل S_N2 الوحيد الخطوة و S_N1. ويؤكد مصطلح سكلير على المفهوم S_N2، أي الهجوم النوكليوفيلي، تصبح جزءاً من القوة المحركة للتفاعل.

على كل حال، في هذا الكتاب، سنعالج الآلية على أنها تعديل للآلية S_N1. هنالك مركب متوسط كاتيوني متشكل من مركب قادر على فعل كل ما يمكن أن يفعله الكربوكاتيون ـ كما أن تشتت الشحنة الموجبة الناشئة تقدم مقداراً كبيراً من القوة المحركة للتفاعل، سوف ندل على مثل هذا التفاعل على أنه يتبع الآلية S_N1 مع دعم نوكليوفيلي من المذيب، وسوف ندعو المركب المتوسط الكربوكاتيون النوكليوفيلي المذوَّب. وفي بعض الأحيان الكربوكاتيون المعاق.

إن المصطلح الدقيق الذي نستخدمه ليس مهماً ما دمنا نفهم بعضنا بعضاً. أما المهم فهو أن نرى عمل نفس العوامل الأساسية التي عرفها من قبل هيوز وأنكولد Hughes ans Ingold منذ خمسين سنة مضت: هجوم نوكليوفيلي يخضع للأعاقة الفراغية، وتشتت للشحنة بالمتبادلات وبالمذيب، والجديد هو فهمنا المتزايد لمقدار أهمية كل من هذين العاملين.

يجب أن نحتفظ بإحساسنا التأملي هنا، إذ أننا نناقش الحالة الخاصة، الحلحلة، ومعظم ما قلناه يتعلق فقط بركائز الألكيل الثانوية. إن الفروق في الاستقرار بين الأنواع المختلفة من الكربوكاتيونات كبير إلى حد يجعل التفاعلات قابلة

للتصنيف في ثلاث مجموعات منفصلة: (أ) التفاعل S_N2 ذو الخطوة الوحيدة من أجل الركائز الأولية، (ب) التفاعل S_N1 مع مركب متوسط يقرب فكرتنا بشأن الكربوكاتيون البسيط (المذوب) من أجل الركائز الثالثية، (جـ) تفاعل ذو خطوتين من أجل الركائز الثانوية يشبه التفاعل S_N1 من حيث وجود مركب كاتيوني متوسط ولكنه يتشكل بدعم نوكليوفيلي مع بقاء الإعاقة من النوكليوفيل (المذيب) والزمرة المغادرة. إن الدعم النوكليوفيلي عامل مهم في شرح التفاعليات النسبية في الركائز الثانوية وتفاعلياتها في مذيبات مختلفة، ولكن عندما يكون الدعم النوكليوفيلي غير قوي فإن عامل تشتت الشحنة هو الذي يدفع الركائز التالية للتفاعل ـ بدون أي دعم نوكليوفيلي ـ بسرعة أكبر من الركائز الثانوية.

10.7 الوسط: رسالة The medium: a message

إن ما قلناه في هذا الفصل حول التحكم في الوسط الذي يحدث فيه الاستبدال النوكليوفيلي هو البداية فقط. سنرى أن أنواعاً مختلفة من التفاعلات يمكن أن تحدث بين كواشف مرتبطة في الكرة التساندية مع المعادن الانتقالية (الفقرات 5.29 ـ 8.29) أو تقيم كضيوف داخل فجوات كبيرة، مكيفة موجودة في الجزيئات المضيفة (الفقرتان 19.13 و10.35) يمكن استخدام التحكم بوسط التفاعل لإحداث تفاعلات جديدة أو لتسريع تفاعلات قديمة للحصول على درجة أفضل من التفاعلية ـ في الكيمياء الفراغية وفي التوجيه والتفاعلية النسبية ـ لم تكن ممكنة من قبل. ومع ذلك فإن هذه أيضاً ليست سوى البداية فقط.

مسائل

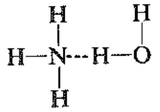
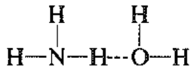
1. قيست الحرارة المتحررة في الطور الغازي من التأثير المتبادل بين أيون وجزيئات الماء، جزيء تلو الآخر: الجزيء الأول، فالجزيء الثاني، فالجزيء الثالث..... وهكذا. كيف تفسر الكميات النسبية (مقاسة بالكيلوحريرة/مول) في كل من الأمثلة التالية؟

(أ) من أجل الجزيء الأول من الماء: 165، H^+؛ 34، Li^+؛ 24، Na^+؛ 18، K^+؛ 16، Rb^+.

(ب) من أجل أيون Li^+ ستة جزيئات متعاقبة من الماء 34، 26، 21، 16، 14، 12.

2. توصف الكربوكاتيونات الجسيمة في بعض الأحيان بأنها «تتذوب ذاتياً»، كيف تبرر استخدام هذا المصطلح؟ ما هو التشابه الجوهري الذي سترجع إليه؟

3. اقترح سبباً لتمثيل الارتباط الهيدروجيني في محلول مائي من الأمونيا

بالشكل  عوضاً عن 

4. بالعودة إلى الجدول الذي وضعته في المسألة 8 (من مسائل نهاية الفصل 5) وإضافة المدخلات التالية:

(أ) تأثير زيادة محتوى المذيب من الماء في السرعة.

(ب) تأثير زيادة محتوى المذيب من الكحول في السرعة.

(جـ) استبدال HMPT بمذيب كحول ـ ماء.

5. كيف تفسر حقيقة أنه في المذيب DMSO يكون ترتيب تفاعلية أيونات الهاليد مع بروميد المتيل $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ معاكساً للملاحظ في محلول الميتانول؟

6. يدرج الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية لخمسة مركبات لها نفس الوزن الجزيئي تقريباً. كيف تفسر: (أ) نقاط الغليان النسبية لهذه المركبات، (ب) قدرتها النسبية على الذوبان في الماء؟

الجدول 2.7 : البنية والخواص الفيزيائية

الاسم	البنية	عزم ثنائي القطب D	ن.غ س°	الذوبان غ/100 غ H_2O
نظامي البنتان	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	0	36	غير ذواب
ثنائي إتيل الإيتر	$CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$	1.18	35	8
كلوريد نظامي البروبيل	$CH_3CH_2CH_2Cl$	2.10	47	غير ذواب
نظامي البوتير ألدهيد	$CH_3CH_2CH_2CHO$	2.72	76	7
الكحول نظامي البوتيل	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1.63	118	8

7. تكون الإيترات ذات قطبية ضعيفة فقط. كيف تفسر، عندئذ، حقيقة أنها من المذيبات المختارة لكواشف غرينيار، $R–Mg^+X^-$؟ اكتب كل البنى ذات الصلة بالموضوع.

8. اقترح من أجل كل تفاعلات المرتبة الثانية التالية التفسير المناسب (أو التفاسير) لتأثيرات المذيب المعطى.

(أ) $$^{131}I^- + CH_3I \longrightarrow CH_3{}^{131}I + I^-$$

السرع النسبية: في الماء 1، في الميتانول 16، في الإيتانول 44.

(ب) $$(n–C_3H_7)_3N + CH_3I \longrightarrow (n–C_3H_7)_3NCH_3{}^+I^-$$

السرع النسبية: في نظامي الهكسان 1، في الكلوروفورم 13000.

(جـ) $$Br^- + CH_3OTs \longrightarrow CH_3Br + TsO^-$$

السرع النسبية: في الميتانول 1، في HMPT ، 10^5.

9. يظهر في الشكل 21.13 إيتر تاجي، جزيئاً على شكل كعكة، تمسك أيون البوتاسيوم في الفجوة. (آ) ما هي القوى التي تمسك الأيون في هذا الموضع؟ (ب) على الرغم من كون الإيتر التاجي جزيئاً معتدلاً، فإنه يقوم بدور عامل انتقالي الطور فعال جداً. اشرح بالتفصيل كيف يفعل ذلك.

10. يحدث التفاعل التالي في مذيب ضعيف التأين، الأسيتون $(CH_3)_2C{=}O$. (Bs هو بروسيل، p–برومو بنزين السلفونيل).

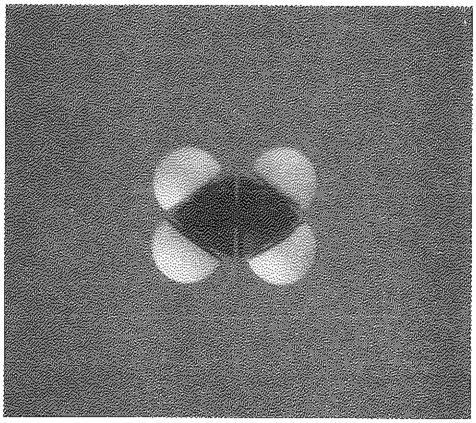
$$n\text{–}C_4H_9OBs + X^- \longrightarrow n\text{–}C_4H_9X + BsO^-$$

يعتمد ترتيب تفاعلية أيونات الهاليد على الملح المستخدم في استحصالها: إذا استخدم Li^+X^-، يكون $I^- > Br^- > Cl^-$؛ وإذا استخدم $(n\text{–}C_4H_9)_4N^+X^-$ يكون $Cl^- > Br^- > I^-$. كيف تفسر هذا التباين في السلوك؟

11. كل طالب كيمياء يعرف أن حمض الكبريت المركز هو سائل ثخين ولزج. هل يمكنك اقتراح تفسير لذلك؟ (تلميح: وكذلك يكون الغليسرول $CH_2OHCHOHCH_2OH$).

12. يعطي مزيج من نظامي البوتيل كلوريد والكحول نظامي الأوكتيل الكحول مردوداً يبلغ 95% من بوتيل الإيتر بوتيل نظامي الأوكتيل إيتر عندما تتلامس هذه المتفاعلات في محلول مائي مركز من NaOH يحتوي على قليل من ملح ألكيل أمونيوم رابعي.

فسر بالتفصيل تشكل الإيتر. ما هي المميزات التي تتفوق بها هذه الطريقة على الطريقة المشروحة في الفقرة 20.6؟



8

الألكنات I. — Alkenes I.

البنية والتحضير — Structure and preparation

الحذف — *Elimination*

1.8 الهيدروكربونات غير المشبعة Unsaturated hydrocarbons

عند مناقشتنا للألكانات أشرنا باختصار إلى طائفة أخرى من الهيدروكربونات هي الألكنات alkenes التي تحتوي على هيدروجين أقل، كربون إلى كربون، من الألكانات والتي يمكنها أن تتحول إلى ألكانات بإضافة الهيدروجين. علاوة على ذلك، وصفت الألكنات بأنها مركبات يمكن الحصول عليها من الألكانات بفقد الهيدروجين أثناء عملية التكسير.

بما أن الألكنات تحتوي بوضوح على عدد أقل من المقدار الأعظمي للهيدروجين. لذلك، تدعى باسم الهيدروكربونات غير المشبعة. ويمكن إشباع هذه المركبات بكواشف أخرى غير الهيدروجين الأمر الذي يتسبب في الخواص الكيميائية المميزة للألكنات.

2.8 بنية الإيتيلين. الرابطة المزدوجة كربون - كربون

Structure of ethylene. The carbon – carbon double bond

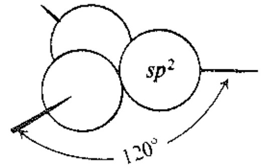
يعد الإيتيلين C_2H_4 أبسط عضو في طائفة الألكنات ونظراً لإمكانية تحويل الإيتيلين إلى الإيتان يمكننا أن نتوقع وبشكل معقول بعض التشابه في البنية بين هذين المركبين.

بداية نربط ذرات الكربون برابطة تشاركية ثم بعد ذلك نربط ذرتين من الهيدروجين لكل ذرة كربون. نجد في هذه المرحلة أن كل ذرة كربون تمتلك ستة الكترونات في طبقتها التكافؤية عوضاً عن ثمانية، ولذلك يحتاج الجزيء الكلي إلى شفع من الالكترونات حتى يصبح معتدلاً.

يمكننا حل كلا المسألتين بفرض أن ذرات الكربون يمكنها المشاركة بشفعين من الالكترونات. وللدلالة على هـذه المشاركة بشفعين من الالكترونات نقول بأن ذرات الكربون ترتبط برابطة مزدوجة. تعـد الرابطـة المزدوجـة كربـون ـ كربون هي الصفة التي تتميز بها بنية الألكنات.

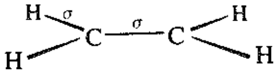
الإيتيلين

يعطي ميكانيك الكم معلومات أكثر تفصيلاً عن بنية الإيتيلين وعن الرابطة المزدوجـة كربـون ـ كربـون. ويسـتعمل الكربون لتشكيل روابط مع ثلاث ذرات كربون ثلاثة مدارات هجينة متكافئـة. تشـكل المـدارات sp^2 من مـزج مـدار واحد من نوع s ومدارين من نوع p، وكما رأينا في الفقرة 10.1 تتوضع المدارات sp^2 في مستوٍ واحد هو مستوي نواة الكربون وتتجه هذه المدارات نحو رؤوس مثلث متساوي الأضلاع تكون الزاوية بين كل مدارين مساوية °120. يسمح هذا الترتيب المثلثي (الشكل 1.8) للمدارات الهجينة أن تبتعد عن بعضها إلى أقصى حد ممكن بنفس الطريقة التي تؤدي فيها التدافع بين المدارات إلى تشكيل روابط رباعية الوجوه.



الشكل 1.8 : المـدارات الذريـة: المـدارات sp^2 الهجينـة. وجهـت المحـاور باتجـاه رؤوس مثلـث متساوي الأضلاع.

إذا رتبنا ذرتي الكربون مع ذرات الهيدروجين الأربع في جـزيء الإيتيلـين بحيـث نسـمح بـالتراكب الأعظمـي بـين المدارات فإننا نحصل على البنية التي في الشكل 2.8. تقع كل ذرة كربون في مركز مثلـث تتمركـز عنـد زوايـاه ذرتـي هيدروجين وذرة الكربون الأخرى. وتكون زاوية كل رابطـة مسـاوية °120. علـى الرغـم مـن أن هـذه الروابـط تتـوزع بشكل مختلف حول نوى الكربون فإن كلاً منها بمفردها تشبه الروابـط الموجـودة فـي جـزيء الإيتـان وهـي متنـاظرة أسطوانياً حول الخط الواصل بين الذرتين وتعطى جميعها نفس التسمية الرابطة σ (رابط سيغما).

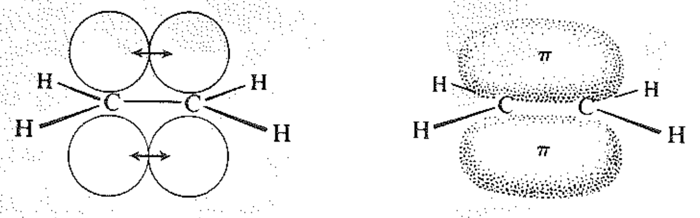


الشكل 2.8 : جزيء الإيتيلين: تظهر الروابط σ فقط.

لم تكتمل بنية الجزيء بعد، على كل حال. عند تشكيل المدارات sp^2 تستعمل كل ذرة كربـون مداريـن فقـط مـن مداراتها الثلاثة من نوع p. يتألف المدار p الباقي مـن فصّيـن متشـابهين يوجـد أحدهمـا فـوق المسـتوي الـذي يحـوي المدارات sp^2 الثلاثة أما الآخر فيوجد تحت ذلك المستوي (الشكل 3.8) ويحتل كل مدار الكترون وحيد.

إذا تراكب المدار p من ذرة الكربون الأولى مع المدار p لذرة الكربـون الثانيـة تـتزاوج الالكترونـات معاً وتتشـكل رابطة إضافية.

ولتمييز هذه الرابطة عن الروابط σ المتشكلة بصورة مختلفة ولأنها تشكلت بسبب التراكب بين المدارات p فإنها تدعى بالرابطة π (الرابطة بي) وتتألف من جزأين، سحابة الكترونية أولى تمتد فوق المستوي الذي يحوي ذرات الكربون بينما تمتد السحابة الأخرى تحت ذلك المستوي.

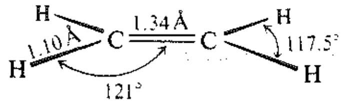


الشكل 3.8 : جزء الإيتيلين: الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون يعطي تراكب المدارات p الرابطة π؛ توجد السحابة π فوق المستوي وأسفله.

وبسبب التراكب الأقل تكون الرابطة π أضعف من الرابطة كربون ـ كربون من نوع σ، وكما يظهر لنا من الشكل 3.8 فإن هذا التراكب لا يحصل إلا عندما تقع الذرات الست في مستوٍ واحد. وبذلك تكون بنية جزيء الإيتيلين مستوية.

تتألف الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون من رابطة قوية من نوع σ ورابطة ضعيفة من نوع π وتكون طاقة الرابطة الكلية مساوية 146 كيلو حريرة وهي أكبر من طاقة الرابطة كربون ـ كربون الأحادية في الإيتان (88 كيلو حريرة). فنظراً لارتباط ذرات الكربون بشكل أقوى، يكون طول الرابطة C–C في الإيتيلين أقل من طول الرابطة C–C في الإيتان. وبذلك يمكننا القول ان الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون أقصر من الرابطة الأحادية كربون ـ كربون.

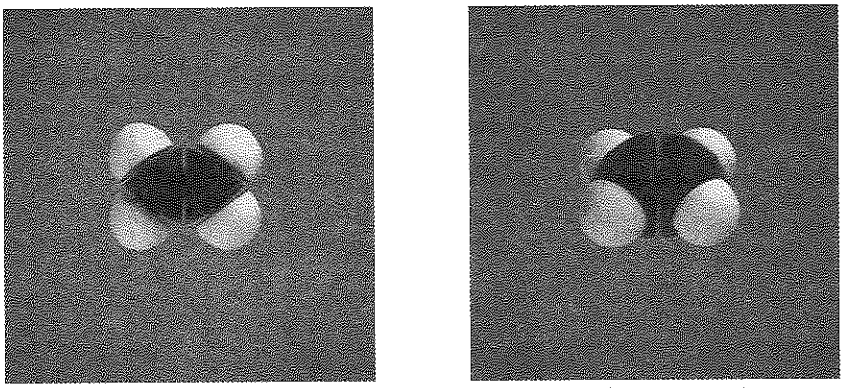
تقدر طاقة الرابطة σ في الإيتيلين بنحو 95 كيلو حريرة وهي أقوى من طاقة الرابطة σ في الإيتان لأنها تشكلت من تراكب المدارات sp^2 (الفقرة 4.8) وعلى هذا الأساس، فإننا نتوقع أن تكون طاقة الرابطة π في الإيتيلين نحو 51 كيلو حريرة.



الشكل 4.8 : جزيء الإيتيلين الهيئة والمقاس

أثبتت بالدليل المباشر بنية الإيتيلين وفق ميكانيك الكم. حيث تُظهر دراسات انعراج الالكترونات والدراسات الطيفية أن الإيتيلين (الشكل 4.8) جزيء مستوٍ وبزوايا روابط قريبة جداً من الـ 120° وطول رابطة C–C فيه تساوي 1.34 Å مقارنة مع 1.53 Å طول الرابطة C–C في الإيتان (انظر الشكل 5.8).

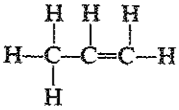
تلك بالإضافة إلى القياسات المباشرة فإننا سرعان ما سنرى أن هناك مفهومين لكيمياء الألكنات يتوافقان مع الصورة الميكانيكية الكمية للرابطة المزدوجة ويمكن فهمهما بسهولة بدلالة هذه الصورة وهما (أ) مفهوم التدوير المعاق المرافق لظاهرة التماكب الهندسي (الفقرة 6.8) و (ب) نوع التفاعلية المميزة للرابطة المزدوجة كربون ــ كربون (الفقرة 2.9).



الشكل 5.8 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي نموذج جزيء الإيتيلين: منظران

3.8 البروبيلين Propylene

يعد البروبيلين C_3H_6 الفرد التالي في طائفة الألكنات ونظراً للتشابه الكبير مع الإيتيلين فإنه من الطبيعي الافتراض بأن هذا المركب يحوي رابطة كربون ـ كربون مزدوجة وإذا ما بدأنا بكربونين مرتبطين برابطة مزدوجة ثم قمنا بربط الذرات الاخرى حسب القاعدة رابطة واحدة لكل هيدروجين وأربع روابط لكل ذرة كربون نصل إلى البنية.



البروبيلين

4.8 التهجين وحجم المدار Hybridization and orbital size

تكون الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في الألكنات أقصر من الرابطة الأحادية كربون ـ كربون في الألكانات لأن الأربع الكترونات ترتبط بقوة أكبر من الالكترونين. ولكن يضاف إلى ذلك، أن بعض الروابط في الألكنات أقصر من مثيلاتها في الألكانات: فمثلاً، طول الرابطة C–H في الإيتيلين يساوي 1.10 Å مقارنة مع القيمة 1.112 Å في الإيتان ولتفسير ذلك وتفسير الاختلافات الأخرى في طول الرابطة يجب علينا أن نأخذ بالحسبان تهجين الكربون.

إن الروابط كربون ـ هيدروجين في الإيتيلين أحادية كما في الإيتان ولكنها تتشكل من تراكب المدارات sp^2 عوضاً عن المدارات sp^3 كما في الإيتان. يملك المدار sp^2 صفة أقل من المدار p وصفة أكثر من المدار s بالمقارنة مع المدار sp^3 . يقع المدار p على مسافة أبعد من النواة بينما يقع المدار s قريباً منها وعند ازدياد خاصية المدار s في هجين ما يتناقص الحجم الفعال للمدار ويتبع ذلك تناقص في طول الرابطة مع ذرة ثانية. لذلك تكون الرابطة كربون ـ هيدروجين s–sp^2 أقصر من الرابطة كربون هيدروجين s–sp^3.

يعد البنزين من عدة نواحٍ جزيئاً مختلفاً عن الإيتيلين (الفقرة 8.14)، على الرغم من أنه يحوي الروابط كربون ـ هيدروجين s–sp^2 وأن طول الرابطة C–H 1.10 Å مماثلة تماماً لجزيء الإيتيلين. يحوي الأسيتيلين كربوناً (الفقرة 2.12) ذا تهجين sp ومن وجهة النظر هذه فإن مداراته تتصف بخاصية المدار s بشكل أكبر وبالتالي تكون الروابط أقصر مما في الإيتيلين وهذا التوقع صحيح حيث تبلغ طول الرابطة s–sp 1.079 Å فقط.

إن مناقشة التهجين وحجم المدار يقودنا إلى توقع أن الرابطة sp^3–sp^2 أقصر من الرابطة sp^3–sp^3 ويوافق ذلك طول الرابطة الأحادية كربون ـ كربون في البروبيلين 1.501 Å بالمقارنة مع 1.534 Å في الإيتان، وحتى الرابطة الأحادية كربون ـ كربون sp – sp3 في متيل الأسيتيلين تكون أقصر وتساوي 1.459 Å. تكون الفروق في أطوال الروابط الأحادية كربون ـ كربون أكبر مما هي في أطوال الرابطة الأحادية كربون ـ هيدروجين وهناك عامل آخر يجب أخذه بالحسبان كما ستبين (الفقرة 20.11) بالإضافة إلى نوع تهجين ذرة الكربون.

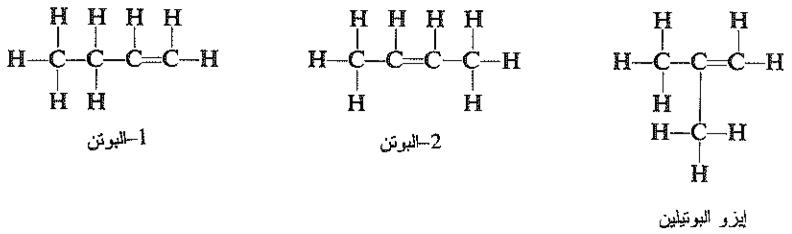
ساعدتنا دراسة التهجين وحجم المدار على فهم الخواص الأخرى للجزيئات بالإضافة إلى طول الرابطة:

مثلاً، الخواص الحمضية النسبية لبعض الهيدروكربونات (الفقرة 11.12)، والخواص الأساسية النسبية لبعض الأمينات (الفقرة 11.30). ومن الممكن أن نتوقع أن الروابط الأقصر هي الروابط الأخرى حيث يظهر الجدول 2.1 أن طاقة تفارق الرابطة C–H في الإيتيلين (108 كيلو حريرة) هي أكبر مما في الإيتان (98 كيلو حريرة) وطاقة تفارق الرابطة الأحادية C–C في البروبيلين (92 كيلو حريرة) تكون أكبر من التي في الإيتان (88 كيلو حريرة). في الواقع سوف نناقش في الفقرة 19.11 العوامل التي تؤثر في استقرار الجزيئات حيث يلاحظ أن تغيرات التهجين تعد من أهم العوامل الجوهرية التي يمكن أن نتوقعها بشكل عام.

5.8 البوتيلينات The butylenes

عند الانتقال إلى البوتيلين C_4H_8 سنرى أن هنالك عدداً من الاحتمالات لترتيب الجزيء.

قبل كل شيء يمكن أن نحصل على هيكل سلسلة ـ مستقيمة كما في نظامي البوتان أو على بنية سلسلة متفرعة كما في إيزو البوتان، بعد ذلك إذا قيدنا أنفسنا بهيكل السلسلة ـ المستقيمة فإن هناك احتمالين للترتيب مختلفين في موضع الرابطة المزدوجة في السلسلة، وعملياً نحصل على ثلاثة بنى كما هو مشار إليه أدناه وتعطى التسميات 1–البوتن، 2–البوتن، إيزو البوتيلين.



ولكن هل تتفق الحقيقة مع توقع وجود ثلاثة مماكبات للبوتيلين؟ تبين التجارب وجود أربعة ألكنات صيغتها C_4H_8 عوضاً عن ثلاثة وتملك الخواص الفيزيائية التي يبينها الجدول 1.8.

الجدول 1.8 : الخواص الفيزيائية للبوتيلينات

الاسم	ن.غ °س	ن.ا °س	الكثافة النسبية (عند 20°س)	قرينة الانكسار (عند −12.7°س)
إيزو البوتيلين	−7	−141	0.640	1.3727
1– البوتن	−6	< −195	0.641	1.3711
مفروق–2–البوتن	+1	−106	0.649	1.3778
مقرون–2–البوتن	+4	−139	0.667	1.3868

يتشكل الإيزوبوتان عند هدرجة المماكب ذي نقطة الغليان −7°س مما يدل بوضوح على أن البوتيلين المستخدم يحوي سلسلة متفرعة وبالتالي لدينا بنية توافق الصيغة المقترحة للإيزوبوتيلين. أما عند هدرجة المماكبات الثلاثة الأخرى ينتج مركب واحد هو نظامي البوتان ويشير ذلك بوضوح إلى أنه ينتج عن هيكل سلسلة مستقيمة. واعتماداً على الطريقة التي سندرسها لاحقاً (الفقرة 26.9) من الممكن أن نكسر الألكن إلى أجزاء منفصلة عند الرابطة المزدوجة حيث تتشكل جسيمات تتبع موضع الرابطة المزدوجة في الألكن. عندما نجري هذه العملية على المماكب ذي نقطة الغليان −6°س تتشكل نواتج تدل بوضوح على أن الرابطة المزدوجة تقع عند طرف السلسلة وهذا يتناسب مع البوتيلين الذي أسميناه 1–البوتن. وعندما نجري نفس العملية على المماكبين الباقيين فإن المنتجات النهائية تكون متماثلة وتظهر هذه المنتجات أن الرابطة المزدوجة تقع في منتصف السلسلة.

عند الحكم على منتجات الهدرجة ومنتجات التشطر يمكننا أن نستنتج أن البوتيلنات التي تملك نقاط غليان +1°س و +4°س لها نفس البنية وتدعى 2–البوتن. ومع ذلك، فإن الاختلافات في نقطة الغليان ونقطة الانصهار والخواص الفيزيائية الأخرى تُظهر بوضوح أنهما ليسا نفس المركب وإنما هما مماكبان.

ولكن ما هي الطريقة التي تمكننا من معرفة أن لهما بنية مختلفة؟

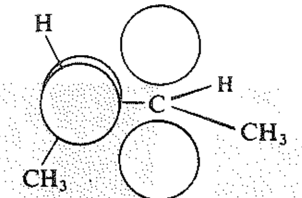
حتى نفهم نوع التماكب الذي يعطي مركبين من 2–البوتن، يجب علينا أن نتفحص وعن قرب بنية الألكنات وطبيعة الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. يعد الإيتيلين ذا بنية مستوية. وتعزى البنية المستوية إلى الترتيب الهندسي للمدارات الرابطة وخصوصاً التراكب بين المدارات لتشكيل المدار π . ولنفس السبب يجب أن يكون أي جزء ألكني ذي بنية مسطحة، حيث يرتبط الكربونان برابطة مزدوجة مع أربع ذرات مرتبطة عليها وتقع في نفس المستوي.

الآن، إذا تفحصنا بنية 2–البوتن بدقة وباستعمال النماذج الجزيئية نجد طريقتين مختلفتين تماماً I وII لترتيب ذرات الكربون (إلى جانب العدد اللامتناهي من الاحتمالات التي تنشأ نتيجة الدوران الحر حول الرابطة الأحادية). في البنية الأولى تقع زمرتا الميتيل في نفس الجهة للجزيء I وفي البنية الأخرى تقع زمرتا الميتيل في جهتين متعاكستين من الجزيء II.

I II

والسؤال الذي ينشأ هو: هل من الممكن فصل المماكبين 2-البوتن اعتماداً على الاختلاف في البنية أم أنهما يتحولان إلى بعضهما بسهولة، مثل، التهايؤات في نظامي البوتان (الفقرة 5.3)؟

يتضمن التحول من I إلى II دوراناً حول الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون وان احتمال فصل المركبين يعتمد على الطاقة اللازمة لمثل هذا الدوران. رأينا سابقاً أن تشكيل الرابطة π يستوجب تراكباً بين المدارات *p* والتي تقع أعلى وأسفل المستوي الذي يحوي الرابطة σ. وللانتقال من أحد هذين المماكبين إلى الآخر يتطلب من الجزيء أن ينفتل وهذا يقود إلى فقدان التراكب بين المدارات *p* الأمر الذي يعني كسر الرابطة π (انظر الشكل 6.8).



الشكل 6.8 : الدوران المعاق حول الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. سيمنع الدوران من تراكب المدارات *p* وسيكسر الرابطة π.

يتطلب كسر الرابطة π طاقة مقدارها 70 كيلو حريرة. وعند درجة حرارة الغرفة هنالك نسبة ضئيلة من التصادمات يمكن أن تقود إلى هذه الطاقة الضرورية. لهذا السبب تكون سرعة التحول صغيرة جداً بسبب حاجز الطاقة الذي يبلغ 70 كيلو حريرة. لذلك، تكون هنالك إعاقة دورانية حول الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. ونتيجة لهذه الإعاقة الدورانية يمكن فصل مماكبي 2-البوتن. وهما بالطبع البوتيلين (ن. غ +1°س) والبوتيلين (ن.غ +4°س).

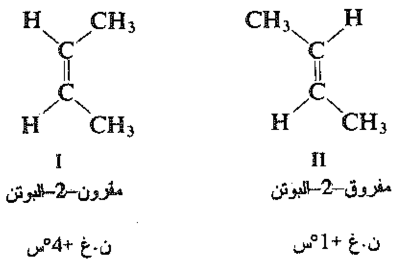
6.8 التماكب الهندسي Geometric isomerism

تختلف مماكبات 2-البوتن بعضها عن بعض فقط بطريقة ترتيب الذرات واتجاهها في الفراغ (ولكنها تتشابه من ناحية ارتباط الذرات إلى الذرات الأخرى)، وتنتسب هذه المركبات إلى صنف عام يسمى بالمماكبات الفراغية stereoisomers (الفقرة 1.4). الذي ينشأ من إمكانية وجود بنية فراغية غير متطابقة مع خيالها في المرآة. فهي إذاً ليست متخايلات enantiomers. تدعى المماكبات الفراغية التي لا يكون أحدها خيال الآخر في المرآة **اللاّمتخايلات diastereomers**.

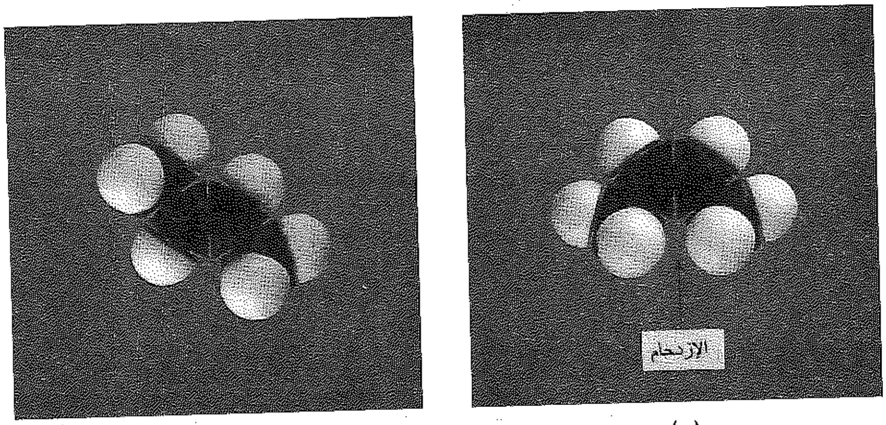
تدعى اللاّمتخايلات الخاصة التي تدين بوجودها للدوران المعاق حول الرابطة المزدوجة **المماكبات الهندسية geometric isomers**. وتكون مماكبات 2-البوتن لا متخايلات وهي بالتالي مماكبات هندسية.

لنتذكر أن ترتيب الذرات الذي يميز مماكباً هندسياً معيناً يدعى التشكيل configuration. التشكيلان لـ 2-البوتنات المماكبة هما البنيتان I و II. يفرق بين هذين التشكيلين في الاسم بإضافة البادئة مقرون (-*cis* من اللاتينية: في هذه الجهة) أو مفروق (-*trans* من اللاتينية: عبر) حيث تشير التسمية إلى أن زمرتي المتيل تقعان في نفس الجهة من الجزيء أو في جهتين متعاكستين من الجزيء وهي الطريقة التي سنعتمدها لاحقاً في (الفقرة 9.8) حيث يرمز للمماكب (ن. غ +4°س) بالتشكيل -مقرون والمماكب (ن.غ +1°س) بالتشكيل -مفروق.

التماكب الهندسي



يظهر الشكل 7.8 نماذج لمماكبات 2-البوتن. نرى في المماكب المفروق أن زمرتي المتيل منفصلتان عن بعض بشكل واضح بينما في المماكب المقرون تكون متقاربة بشكل كافٍ مما يسبب ازدحاماً في الفراغ. وبناءً على ذلك، يمكننا توقع أن المماكب المقرون أقل استقراراً من المماكب-المفروق وهو ما سنراه لاحقاً (البند 4.9).

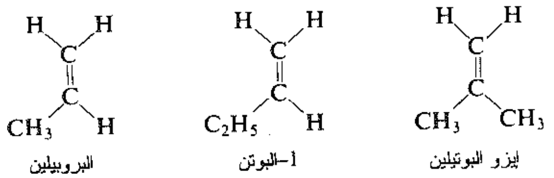


(أ) (ب)

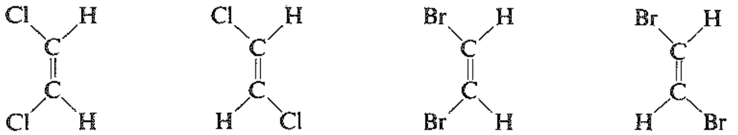
الشكل 7.8 : نماذج التماكب الهندسي لـ 2-البوتن (أ) مفروق (ب) مقرون. لاحظ الازدحام بين زمرتي المتيل في المماكب المقرون.

عادة تكون هنالك إعاقة دورانية حول أي رابطة مزدوجة كربون - كربون تؤدي إلى التماكب الفراغي فقط عندما يكون هنالك علاقة معينة بين الزمر المرتبطة بذرات كربون الرابطة المزدوجة. يمكننا الحصول على هذه المماكبات بوضع الاحتمالات المختلفة للبنى (ويكون من الأفضل استنتاجها باستخدام النماذج الجزيئية). ثم نبحث بعد ذلك إذا كانت هذه البنى مماكبات حقاً أم أنها مركبات متماثلة وعلى هذا الأساس نجد أن البروبيلين و1-البوتن، والإيزوبوتيلين ليست مماكبات وتتوافق هذه النتيجة مع الحقائق أن كثيراً من الألكنات الأعلى يمكنها بالطبع أن تبدي تماكباً فراغياً.

لا يوجد تماكب هندسي



وإذا درسنا مركبات أخرى غير الهيدروكربونات نجد أن 1،1-ثنائي كلورو الإيتن و1،1-ثنائي برومو الإيتن يجب أن لا يُبدي خواصاً تماكبية بينما يجب أن يبدي 1،2-ثنائي كلورو الإيتن و 1،2-ثنائي برومو الإيتن خواص تماكبية، وتكون هذه التوقعات صحيحة في كل الحالات المماثلة. لقد فصلت المماكبات التالية اعتماداً على خواصها الفيزيائية.



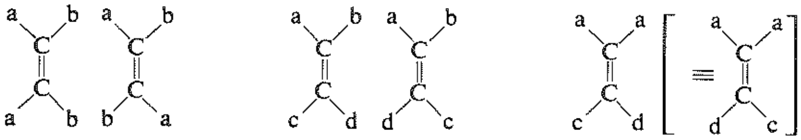
مقرون — مفروق — مقرون — مفروق

1،2–ثنائي كلورو الإيثن — 1،2–ثنائي برومو الإيثن

ن.غ 60°س — ن.غ 48°س — ن.غ 110°س — ن.غ 108°س

ن.ا −80°س — ن.ا −50°س — ن.ا −53°س — ن.ا −6°س

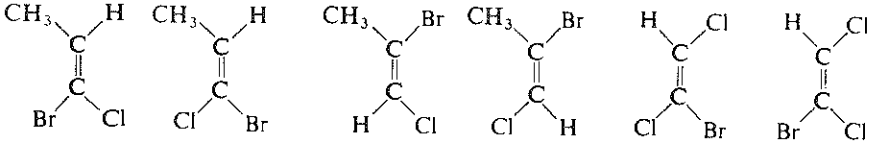
وعند فحصنا للبنى السابقة نستنتج أن التماكب الهندسي لا يحدث في حالة ارتباط إحدى ذرتي الكربون بمجموعتين متماثلتين. وفيما يلي بعض التجمعات المحتملة.



تماكب — تماكب — لاتماكب

إن ظاهرة التماكب الهندسي عامة ويمكن أن نصادفها في أي نوع من المركبات التي تحوي روابط كربون ـ كربون مزدوجة (أو أي رابطة مزدوجة من نوع آخر).

يمكننا أن نستخدم البادئة مقرون– أو مفروق– بشكل جيد لتمييز الإيتيلينات ثنائية الاستبدال وبعض الإيتيلينات ثلاثية الاستبدال ولكن كيف يمكننا تحديد التشكيلات المماثلة لما يلي:



Z — *E* — *Z* — *E* — *Z* — *E*

1–برومو–1–كلورو البروبن: $CH_3 > H$، $Br > Cl$

2–برومو–1–كلورو البروبن: $Br > CH_3$، $Cl > H$

1–برومو 1،2–ثنائي كلورو الإثين: $Cl > H$، $Br > Cl$

ولكن أي المجموعات هي النقاط المرجعية! بالنظر تباعاً إلى كل ذرة من ذرات الكربون المرتبطة بروابط مزدوجة نقوم بترتيب ذرتيهما أو مجموعتيهما وفق تعاقب كاهان ـ انغولد ـ بريلوغ (الفقرة 16.4). نأخذ بعد ذلك المجموعة ذات الأفضلية الأكبر عند ذرة الكربون الأولى والمجوعة ذات الأفضلية الأكبر عند ذرة الكربون الثانية ثم هل المجموعتان في نفس الجهة من الجزيء أو في جهتين متعاكستين. من الواضح أننا نستخدم هذه الطريقة لتساعدنا في توصيف الجزيئات، نستعمل الحرف *Z* ليدل على الوقوع في نفس الجهة من الجزيء، ويستخدم الحرف *E* ليدل على الوقوع في جهتين متعاكستين من الجزيء (من اللغة الألمانية zusammen تعني معاً و entgegen تعني متعاكس) والحرف المناسب جزءاً من اسم الألكن مثل (*Z*)–1–برومو–1–كلورو البروبن.

وهكذا يكون زوجان من المماكبات الهندسية، لا متخايلين. أين يتلاءمان مع خطة التصنيف الآخر، تلك الخطة

القائمة على كيفية تحول المماكبات الفراغية إلى بعضهما (الفقرة 20.4)؟

هنالك كما رأينا:

(أ) مماكبات تشكيلية: تتحول بينياً بالانقلاب (انقلاب من الداخل إلى الخارج). عند مركز كيرالي.

(ب) مماكبات تهايؤية: تتحول بينياً بالدوران حول الروابط الأحادية.

وتصنف الآن:

(جـ) المماكبات الهندسية: تتحول عملياً بالدوران حول الرابطة المزدوجة.

إن العملية المطلوبة (التدوير ـ هي نفسها التي تلزم في التحول الداخلي للمماكبات الهندسية والتهايؤية. ولكن من وجهة النظر العملية جداً للقدرة التماكبية isolability، فإن المماكبات الهندسية تكون أكثر قرابة للمماكبات التشكيلية: يتطلب التحول الداخلي كسر الرابطة π في حالة المماكبات الهندسية، وبالتالي تكون دائماً عملية صعبة. تتحول المماكبات التهايؤية بوساطة عملية سهلة عادة بالدوران حول الرابطة الأحادية.

نضع القاعدة الأساسية التالية للمناقشات وللمسائل الواردة في هذا الكتاب: ما لم يُقَل عكس الأمر بصورة واضحة فإن المصطلحات مماكبات فراغية ومتخايلات ولامتخايلات سوف تشير فقط إلى المماكبات التشكيلية والمماكبات الهندسية وسوف نستثني المماكبات التهايؤية. وسوف نقول عن الأخيرة إنها مماكبات تهايؤية أو تهايؤ أو متخايلات تهايؤية أو لامتخايلات تهايؤية.

تبين من كل ما سبق بالنسبة للخواص الكيميائية والفيزيائية أن المماكبات الهندسية فيما بينها ذات العلاقة التي تصادف في اللامتخايلات المدروسة في (الفقرة 17.4) فهي تحتوي على نفس الزمر الوظيفية وبالتالي تظهر خواصاً كيميائية متشابهة ولكن خواصها الكيميائية لا تكون متماثلة، على كل حال، لأن بناها ليست متماثلة وكذلك ليست بعضها خيالاً في المرآة فهي تتفاعل مع نفس الكواشف، ولكن بسرعات مختلفة. يمكن للمماكبات الهندسية تحت شروط محددة ـ وخاصة في المنظومات البيولوجية ـ أن تختلف في سلوكها الكيميائي (الفصل 10).

وكما تظهر الأمثلة المذكورة سابقاً فإن المماكبات الهندسية تمتلك خواصاً فيزيائية مختلفة: فهي تختلف في نقاط الانصهار ونقاط الغليان وقرائن الانكسار والذوبان والكثافات... إلخ. وعلى أساس هذه الاختلافات في الخواص الفيزيائية فإنه يمكن تمييزها عن بعضها كما يمكن تعيين مقدارها؛ وعلى أساس هذه الاختلافات في الخواص الفيزيائية يمكننا على الأقل من حيث المبدأ فصلها، (الفقرة 17.4).

عندما سندرس الخواص الفيزيائية للألكنات (الفقرة 9.8) فإننا سوف نناقش إحدى الطرق التي تمكننا من القول أن مادة معينة هل هي مماكب مقرون أو مفروق. وهي إحدى الطرق التي يمكن أن تحدد بها التشكيل.

7.8 الألكنات الأعلى Higher alkenes

نلاحظ أن البوتيلنات تحتوي على ذرة كربون وذرتي هيدرجين أكثر من البروبيلين والذي بدوره يحوي ذرة كربون وذرتي هيدروجين أكثر من الإيتيلين. لذلك، تشكل الألكنات سلاسل متماثلة أخرى وبإضافة نفس الزمر CH_2 كما في الألكانات. تكون الصيغة العامة لهذه الطائفة C_nH_{2n}.

وعند الصعود في سلسلة الألكنات يزداد عدد البنى التماكبية لكل فرد في لطائفة بأسرع بما في حالة سلسلة الألكانات. وبالإضافة إلى التغير في الهياكل الكربونية هنالك تغير في موضع الرابطة المزدوجة في هيكل كربوني معين إضافة إلى احتمال حدوث التماكب الهندسي.

مسألة 1.8 ارسم مهملاً التخايل بنى (أ) مماكبات البنتيلنات الستة (C_5H_{10}) و(ب) مماكبات كلورو البروبيلنات الأربعة (C_3H_5Cl) و(جـ) مماكبات كلورو البوتيلنات الإحدى عشرة (C_4H_7Cl). حدد أيهما Z أو E لكل مماكب هندسي.

8.8 أسماء الألكنات Names of alkenes

نادراً ما نستخدم الأسماء الشائعة فيما عدا الألكنات الثلاثة البسيطة، الإيتيلين والبروبيلين والإيزوبوتيلين ولكن يطلق أحياناً على مختلف الألكنات التي لها رقم كربوني معين، مجموعة مثل البنتيلنات (الأميلنات)، والهكسيلنات، والهبتيلنات وهكذا...

يصادف المرء في بعض الأحيان تسمية الألكنات بصفتها مشتقات الإيتيلين، مثلاً: رباعي متيل الإيتيلين للمركب $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$ ولكن تسمى معظم الألكنات وفق نمط تسمية الـ IUPAC.

وقواعد تسمية الـ IUPAC هي كما يلي:

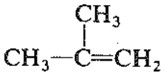
1. نختار السلسلة المستمرة الأطول التي تحتوي على الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون لتكون البنية الوالدة، ثم نعتبر أن المركب قد اشتق من هذه البنية باستبدال مختلف الزمر الألكيلية بالهيدروجين. تدعى البنية الوالدة بأسماء مثل إيتن، بروبن، بوتن، بنتن، هكذا معتمدين على عدد ذرات الكربون، يشتق كل اسم بتغيير النهاية ـان ane– إلى النهاية ـن ene–.

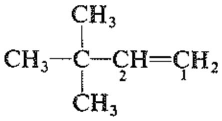
$H_2C{=}CH_2$ — الإيتن

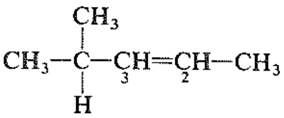
$CH_3{-}CH{=}CH_2$ — البروبن

$\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2$ — 1–البوتن

$CH_3CH{=}CHCH_3$ — 2–البوتن (مقرون أو مفروق)


2–متيل البروبن


3،3–ثنائي متيل–1–البوتن


4–متيل–2–البنتن (مقرون أو مفروق)

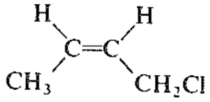
2. نستخدم رقماً للدلالة على موضع الرابطة المزدوجة في السلسلة الوالدة وعلى الرغم من أن الرابطة المزدوجة تشتمل على ذرتي كربون إلا أنه يدل على موقعهابرقم الكربون الأول في الرابطة المزدوجة المصادفة عند الترقيم (ابتداءً من نهاية السلسلة الأقرب إلى الرابطة المزدوجة مثل 1–البوتن، 2–البوتن.

3. ندل بأرقام إلى مواضع الزمر الألكيلية المرتبطة بالسلسلة الوالدة.

وعندما نرغب في تحديد المماكب الهندسي نستخدم البادئة مقرون أو مفروق أو (Z)– أو (E)– وتدعى الألكنات المحتوية على هالوجين عادة اسم هالو ألكن وهي ألكنات تحتوي على هالوجين في طرف السلسلة.

$CH_2{=}CH{-}Cl$ — كلورو الإيتن، كلوريد الفينيل

$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$ — 3–برومو البروبن، بروميد الألليل


(Z)–1–كلورو–2–البوتن

هنالك مجموعتان غير مشبعتين تجري مصادفتهما باستمرار وتعطي تسميات خاصة مثل الفينيل $CH_2{=}CH-$، والألليل $CH_2{=}CH{-}CH_2-$.

عندما يحتوي كحول على رابطة مزدوجة يسمى ألكنول alkenol ونستخدم الأرقام لتدل على موضع الرابطة المزدوجة وزمرة الهيدروكسيل.

$$\overset{3}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{1}{C}H_2OH$$

2–البروبن–1–ول

كحول الألليل

$$\overset{4}{C}H_2{=}\overset{3}{C}H{-}\overset{2}{C}H(OH){-}\overset{1}{C}H_3$$

3–البوتن–2–ول

لاحظ أن –ول ol– لها الأفضلية على –ان ene– وتظهر النهاية –ول في نهاية الاسم، وتعطي الرقم الأصغر حيثما كان ذلك ممكناً (لاحظ أيضاً تسمية الفيرومونات pheromones في الفقرة 5.10).

مسألة 2.8 اكتب صيغ البنى التالية:

(أ) 2، 3–ثنائي متيل–2–البوتن

(ب) 3–برومو–2–متيل البروبن

(جـ) مقرون–2–متيل–3–الهبتن

(د) (*E*)–2–كلورو–2–البوتن

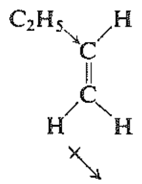
مسألة 3.8 بالرجوع إلى جوابك في المسألة 1.8 اكتب تسمية الـ IUPAC للتالي: (أ) مماكبات البنتيلنات، (ب) مماكبات كلورو البروبن.

9.8 الخواص الفيزيائية physical properties

تمتلك طائفة الألكنات خواصاً فيزيائية مماثلة في جوهرها لخواص الألكانات فهي لا تذوب في الماء ولكنها تذوب تماماً في المذيبات اللاقطبية مثل البنزين والإيتر والكلوروفورم أو في المشتقات النفطية. وتكون أقل كثافة من الماء. ونرى في الجدول 2.8 وكما في حالة الألكنات ارتفاع نقطة الغليان بازدياد رقم الكربون وترتفع نقطة الغليان من 20 ـ 30 درجة عند كل زيادة لذرة كربون ما عدا في المركبات المتجانسة الصغيرة جداً.

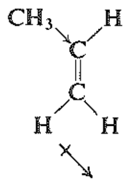
وكما هو معروف سابقاً، يخفض التفرع نقطة الغليان، وتظهر مقارنة الجدول 2.8 بالجدول 3.3 أن نقطة غليان ألكن معين تتقارب جداً مع الألكان المماثل في الهيكل الكربوني.

وكما في الألكانات تكون معظم الألكنات ذات قطبية ضعيفة. ونتيجة للارتباط غير المتين للالكترونات π في الرابطة المزدوجة فإنه يمكن سحب هذه الالكترونات ودفعها بسهولة، وبالتالي تكون عزوم ثنائي القطب في الألكنات أكبر مما هي عليه في الألكانات ولكنها تبقى مع ذلك صغيرة، قارن عزوم ثنائي القطب المعطاة للبروبيلين و1–البوتن، مثلاً مع العزم الذي قيمته D 1.38 في كلوريد المتيل. إن الرابطة التي تصل مجموعة الألكيل بالرابطة المزدوجة تمتلك قطبية صغيرة، ويعتقد أنها في الاتجاه الموضح أدناه حيث تدفع مجموعة الألكيل الالكترونات نحو الرابطة المزدوجة ولما كانت هذه القطبية لا تفنى بقطبية موافقة في الاتجاه المعاكس فإنها تعطي الجزيء عزماً إجمالياً لثنائي القطب.



1–البوتن

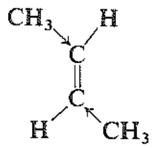
μ = 0.37 D



البروبين

μ = 0.35 D

توجد في مقرون–2–البوتن مجموعتا متيل في نفس الجهة من الجزيء وهيدروجينان في الجهة الأخرى وبالتالي يملك هذا المركب عزم ثنائي القطب صغيراً. ومن ناحية أخرى يوجد في مفروق–2–البوتن مجموعة متيل واحدة وهيدروجين واحد في كل جهة من الجزيء. وبالتالي تكون عزوم الروابط معدومة.

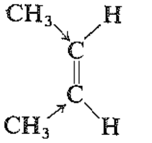


مفروق–2–البوتن

من المتوقع μ = 0

ن.غ +1°س

ن.إ -10°س



مقرون–2–البوتن

من المتوقع أن يكون صغيراً

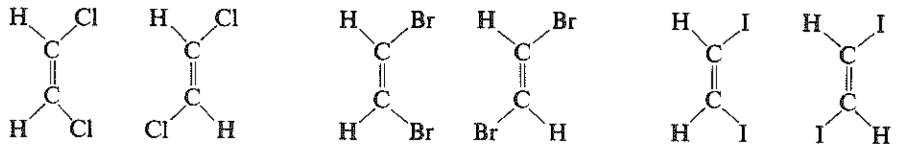
ن.غ+4°س

ن.إ -139°س

على الرغم من أن عزوم ثنائي القطب لا تقاس مباشرة إلا أن هنالك اختلافاً صغيراً في القطبية ينعكس في ارتفاع نقطة غليان المماكب المقرون.

توجد علاقة مشابهة في كثير من أزواج المماكبات الهندسية. بسبب القطبية الأعلى للمماكب المقرون تكون عموماً نقطة غليانه هي الأعلى ونظراً لتناظره الأقل يكون ميله لتشكيل شبكة بلورية أضعف وبالتالي يملك نقطة انصهار أخفض.

ونتيجة لاختلاف القطبية تكون الفروق في نقاط الغليان ونقاط الانصهار أكبر في الألكنات التي تحتوي على عناصر تكون كهرسلبيتها مختلفة بشكل كبير عن الكربون. مثلاً:



مفروق	مقرون	مفروق	مقرون	مفروق	مقرون
μ = 0	μ = 0.75 D	μ = 0	μ = 1.35 D	μ = 0	μ = 1.85 D
ن.غ 192°س	ن.غ 188°س	ن.غ 108°س	ن.غ 110°س	ن.غ 48°س	ن.غ 60°س
ن.إ +72°س	ن.إ -14°س	ن.إ -6°س	ن.إ -53°س	ن.إ -50°س	ن.إ -80°س

إن العلاقة المتبادلة بين التشكيل ونقطة الغليان أو نقطة الانصهار هي علاقة تقريبية لأن هنالك الكثير من الاستثناءات (مثلاً نقطة غليان ثنائي يودو الإيتيلين). من ناحية أخرى تساعد قياسات عزم ثنائي القطب عادة وبشكل إيجابي في معرفة هل مماكب معين مقروناً أو مفروقاً.

مسألة 4.8 (أ) أشر إلى اتجاه قيمة إجمالي عزم ثنائي القطب لكل من ثنائيات هالوالإتين (ب) هل يملك مقرون-3،2-ثنائي كلورو-2-البوتن عزم ثنائي قطب أكبر أم أصغر من مقرون-1، 2-ثنائي كلورو الإيتين؟ (جـ) أشر إلى اتجاه قيمة إجمالي عزم ثنائي القطب في مقرون 2،1-ثنائي برومو-1،2-ثنائي كلور الإيتين وهل عزم ثنائي القطب هذا أكبر أم أصغر من مقروت-1،2-ثنائي كلورو الإيتين؟ ولماذا؟

الجدول 2.8 : الألكنات

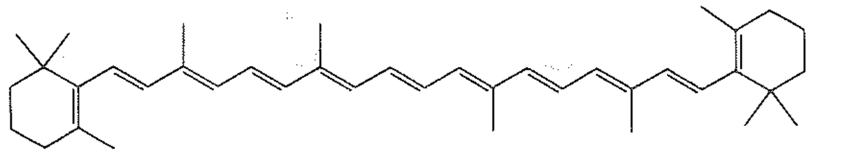
الاسم	الصيغة	ن.إ °س	ن.غ °س	الكثافة النسبية (عند 20°س)
الإيتيلين	$CH_2=CH_2$	169-	102-	
البروبيلين	$CH_2=CHCH_3$	185-	48-	
1-البوتن	$CH_2=CHCH_2CH_3$		6.5-	
1-البنتن	$CH_2=CH(CH_2)_2CH_3$		30	0.643
1-الهكسن	$CH_2=CH(CH_2)_3CH_3$	138-	63.5	0.675
1-الهبتن	$CH_2=CH(CH_2)_4CH_3$	119-	93	0.698
1-الأوكتن	$CH_2=CH(CH_2)_5CH_3$	104-	122.5	0.716
1-النون	$CH_2=CH(CH_2)_6CH_3$		146	0.731
1-الديكن	$CH_2=CH(CH_2)_7CH_3$	87-	171	0.743
مقرون-2-البوتن	*cis*-$CH_3CH=CHCH_3$	139-	4	
مفروق-2 البوتن	*trans*-$CH_3CH=CHCH_3$	106-	1	
الإيزوبوتيلين	$CH_2=CH(CH_3)_2$	141-	7-	
مقرون-2-البنتن	*cis*-$CH_3CH=CHCH_2CH_3$	151-	37	0.655
مفروق-2-البنتن	*trans*-$CH_3CH=CHCH_2CH_3$		36	0.647
3-متيل-1-البوتن	$CH_2=CHCH(CH_3)_2$	135-	25	0.648
2-متيل-2-البوتن	$CH_3CH=C(CH_3)_2$	123-	39	0.660
3،2-ثنائي متيل-2-البوتن	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	74 -	73	0.705

10.8 الكيمياء العضوية في الإبصار The organic chemistry of vision

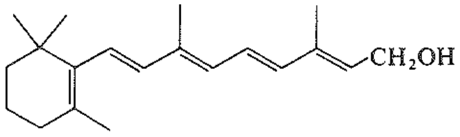
يتعدى فعل الشكل الجزيئي تأثيره في نقطة الانصهار أو نقطة غليان مركب ما: فهو يلعب دوراً جوهرياً في تحديد الفعل البيولوجي. ولبيان كيفية حدوث ذلك ولمعرفة الطريقة الأكثر احتمالاً لحدوثه دعنا ننظر باختصار إلى كيمياء الإبصار أو بالأحرى تحديداً إلى وجه واحد لهذه الكيمياء. إن الإبصار هو في نهاية الأمر التحسس بالضوء: يخترق الضوء العين ويستقبل المخ إشارة تنبئ بأن شيئاً ما هناك. إن إدراك ما هنالك ـ حجم الهدف وشكله وسطوعه والمسافة التي يبعد بها عن المشاهد ـ هو مسألة تتعلق بفيزياء العين وبيولوجيا المخ. وكل ذلك يعتمد على حادثة أولية هي أن الضوء فعل شيئاً ما في العين، شيئاً ما يجعل كامل العملية تحدث وبدونه لا تكون هنالك رؤية، وتبين أن هذا الشيء مجرد تحول كيميائي صرف. إن أحد الأمور النادرة في البيولوجيا حدوث تفاعل عضوي دون الحاجة إلى حفز بوساطة أنزيم. إنه تفاعل مباشر وغير معقد، ومرتب بحيث اعتمد الأساس للرؤية في أشكال الحياة الحيوانية.

تحتوي الخلايا العصوية في شبكية العين في الثدييات على بروتين مترافق يدعى الرودوبسين rhodopsin. ويؤلف 11-مقرون-الريتينال retinal جزءاً من هذا البروتين (its prosthetic group): وهو ألدهيد غير مشبع مشتق من فيتامين A

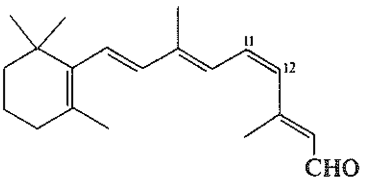
الذي بدوره يشتق من β-كاروتين وهو الصباغ الذي يجعل لون الجزر أصفراً. لا يرتبط الريتينال بروابط تشاركية إلى البروتين فحسب، بل ويتثبت أيضاً في جيوب محبة للشحم lipophilic.



β-الكاروتين

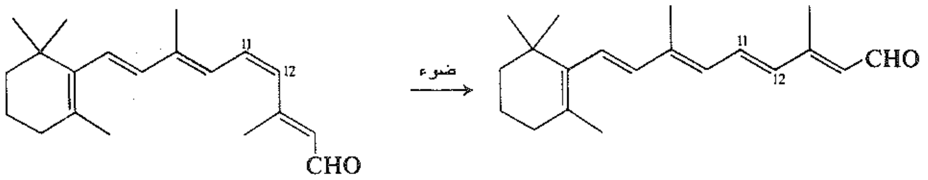


فيتامين A_1 (الريتانول)



11-مقرون-الريتينال

عندما يصطدم الضوء بالرودوبسين فإنه يفعل شيئاً واحداً، ثم لا يقوم بعد ذلك بأي دور إضافي: فهو يحول 11-مقرون-الريتينال إلى 11-مفروق-الريتينال. وإن هذا التحول، أي التغير من مماكب هندسي إلى آخر، هو بداية عملية الرؤية، إنه الصلة بين ورود الضوء وسلسلة التفاعلات الكيميائية التي تولد النبضات العصبية التي تمكننا من الرؤية.



11-مقرون-الريتينال

11-مفروق-الريتينال

يجلب الضوء الطاقة إلى الرودوبسين. في الواقع تقوم هذه الطاقة بفتح الرابطة المزدوجة كربون-كربون وتسمح بالتدوير الضروري للتماكب -مقرون-مفروق. يغير هذا التماكب من شكل الريتينال حيث يزول الانحناء ويصبح الجزيء مستقيماً. (لمشاهدة الفرق بين شكل المماكبين المقرون والمفروق، انظر إلى الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة للدهون في الشكل 1.33) يصحب تغير شكل الريتينال تغيراً في شكل مركب الرودوبسين الأمرالذي يستوجب من الجزء البروتيني أن يتغير من هيئته بحيث يستوعب هذا التعديل الوافد. من المعتقد أنه يؤثر على نفوذية بعض الأغشية مما يسمح بمرور أيون Ca^{2+} مطلقاً نبضات عصبية عند المخ. إن العملية برمتها فعالة ومدهشة حقاً ويمكن لعين الإنسان أن تكشف امتصاص فوتونات قليلة قد لا يتجاوز عددها خمسة فوتونات من الضوء بوساطة خمس خلايا عصوية.

تحصل بعد ذلك عملية أكثر أهمية: إذ تحدث سلسلة من التفاعلات المحفزة أنزيمياً وتقدم الطاقة اللازمة لتحويل مفروق-الريتينال ثانية إلى المماكب المقرون الأقل استقراراً بحيث تبدأ العملية من جديد.

إضافة إلى ما شرحناه من امتصاص الضوء من قبل الخلايا العصوية في مختلف أنواع الحيوانات الثديية فإن حيوانات من أنواع مختلفة من الرخويات والمفصليات لها نظام فعال مختلف. وبغض النظر عن الفرق في التركيب فإن عملية الرؤية تبدأ دائماً بنفس التفاعلات العضوية البسيطة التي تحول 11-مقرون-الريتينال إلى مماكبه الفراغي.

11.8 المصدر الصناعي Industrial source

يوفر النفط والغاز الطبيعي الألكانات ويعد ذلك المصدر الرئيسي الأول للمركبات الكيميائية العضوية التي عليها بنيت المصانع الضخمة والكيميائيات التي نستعملها في المختبر. تعد الألكانات نفسها غير ملائمة لتحويلها مباشرة إلى عدد كبير من المركبات الأخرى، فهي نسبياً غير فعالة، والتفاعلات التي تخضع لها تتفاعل مع الجزيء لإنتاج مزائج معقدة.

يحصل من الألكانات بعملية التكسير على بعض المواد المختلفة ذات التفاعلية الأكبر (الفقرة 32.3) مثل: الهيدروكربونات العطرية، كالبنزين، التولوين والزيلينات (الفصل 16)، وعلى الألكنات الأصغر مثل الإيتيلين والبروبيلين والبوتيلنات. تصنع من هذه المركبات القليلة إضافة إلى الميتان معظم الكيميائيات العطرية والأليفاتية. فمثلاً، الإيتيلين مركب عضوي يستهلك بكميات كبيرة في المصانع الكيميائية، وترتيبه الخامس بين كل المركبات المعروفة حيث يلي حمض الكبريت، وماءات الكالسيوم والأمونيا والأكسجين.

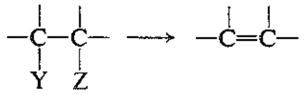
نجد بالمقارنة مع الألكانات أن الألكنات ذات تفاعلية عالية بفضل زمرتها الوظيفية، الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. (في الحقيقة، لا تحوي الألكانات زمراً وظيفية، وإن حوت ستكون مجرد H- التي تظهر في كل مكان من الجزيء). لا تقوم الألكنات بتفاعلات مختلفة فحسب بل وتحدث هذه التفاعلات عند جزء محدد من الجزيء: عند الرابطة المزدوجة أو مواضع معينة لها علاقة بالرابطة المزدوجة. تكون الشروط التي تخضع لها تفاعلات الألكنات على المستوى الصناعي مرتبطة بأسباب اقتصادية وهي تختلف كثيراً عن التفاعلات التي تجري في المختبر. ولكن في النهاية تكون التفاعلات فعلياً هي نفسها التي سندرسها في الفصل 9.

إلى أن تحل الكتلة الحيوية القابلة للتجدد في يوم ما محل الكتلة المستحاثية غير القابلة للتجديد في كونها المصدر الأولي للكيميائيات العضوية ستستمر الألكنات بلا شك في لعب الدور المركزي. فمثلاً، يتشكل الإيتيلين بسهولة من نزع الماء من الإيتانول والذي ينتج من تخمر الكربوهيدرات.

12.8 التحضير Preparation

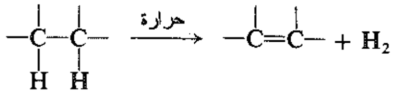
نحصل على الألكنات الحاوية حتى أربع ذرات كربون في حالتها النقية من الصناعات النفطية. وتحضر الألكنات النقية الأكثر تعقيداً بطرق مماثلة لما هو وارد أدناه.

لإدخال رابطة مزدوجة كربون ـ كربون في جزيء يحتوي فقط على روابط أحادية من الضروري أن يتضمن التفاعل حذف لذرات أو زمر من ذرتي كربون متجاورتين.



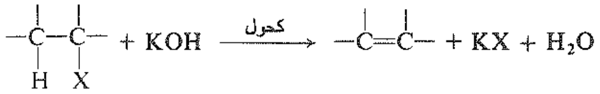
الحذف

فمثلاً، في عملية التكسير التي نوقشت سابقاً تكون الذرات المحذوفة هما ذرتا هيدروجين.



لا تستخدم تفاعلات الحذف. المشروحة أدناه للحصول على الألكنات البسيطة فقط ولكنها أيضاً ـ وهو الأكثر أهمية ـ تقدم أفضل الطرق العامة لإدخال الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في كل أنواع الجزيئات.

1. نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل. نوقش في الفقرتين 13.8 و 25.8.



سهولة نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل
°3 > °2 > °1

أمثلة:

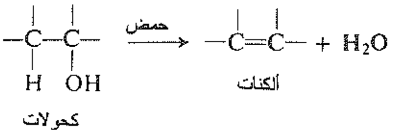
$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{KOH\ (alc)} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

كلوريد نظامي البوتيل — 1 - البوتن

$$CH_3CH_2CHClCH_3 \xrightarrow{KOH\ (alc)} CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

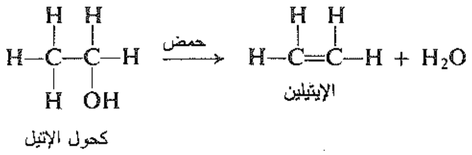
كلوريد ثانوي البوتيل — 2–البوتن (%80) — 1–البوتن (%20)

2. نزع الماء من الكحولات. نوقشت في الفقرة 26.8.



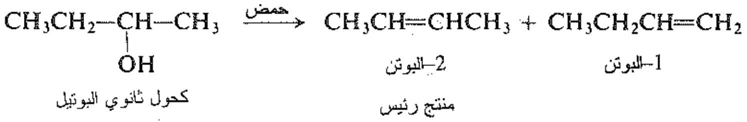
سهولة نزع الماء الكحولات
°3 > °2 > °1

أمثلة:

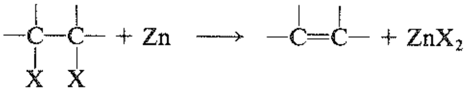


$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{حمض}} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + CH_3CH{=}CHCH_3$$

كحول نظامي البوتيل — 1–البوتن — 2–البوتن (منتج رئيس)



3. نزع الهالوجين من ثنائي هاليدات متجاورة. نوقش في الفقرة 12.8.

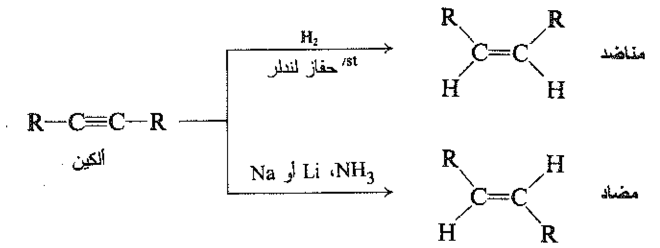


مثال:

$$CH_3CHBrCHBrCH_3 \xrightarrow{Zn} CH_3CH{=}CHCH_3$$

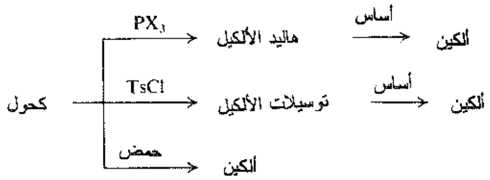
3،2 ثنائي برومو البوتان — 2–البوتن

4. إرجاع الألكينات. نوقش في الفقرة 8.12.



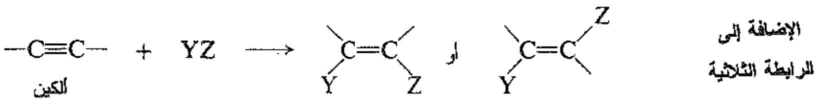
إن أهم طرائق التحضير هذه والتي هي أكثرها تطبيقاً هي طرائق نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل المعزز بأساس، ونزع الماء من الكحولات المحفز بحمض. تعاني تفاعلات نزع هاليد الهيدروجين ونزع الماء من الكحولات من سيئة، وهي إمكانية نزع الهيدروجين عندما تسمح البنية بذلك، من كربون موجود في أحد طرفي ذرة الكربون المرتبطة مع X– أو OH–، يؤدي هذا الأمر عادةً إلى إعطاء المماكبات.

ليس غريباً أن تخضع سلفونات الألكيل لحذف معزز بأساس مشابه بشكل وثيق لتفاعلات نزع هاليد الهيدروجين، وينطبق معظم ما يجب علينا قوله بشأن نزع هاليدات الهيدروجين تماماً على هذا التفاعل أيضاً. وكما رأينا (الفقرتين 6.5 و 14.6) تحضر هاليدات الألكيل وسلفوناتها غالباً من الكحولات الموافقة، تتضمن كل هذه الطرائق في النهاية التحضير من الكحولات. على كل حال، يقود الحذف المعزز بأساس إلى بعض الصعوبات ولكنه غالباً ما يكون الطريقة المفضلة رغم وجود خطوة إضافية في سلسلة التفاعل.



يكون نزع الهالوجين من ثنائي هاليد متجاور vicinal (من اللاتينية vicinalis متجاور) محدوداً بشدة بسبب أن مركبات ثنائية الهاليد نفسها تحضر من الألكنات. ولكن، وفي بعض الأحيان، يكون من المفيد تحويل الألكن إلى ثنائي هاليد فيما تجري بعض العمليات على أجزاء أخرى من الجزيء، بعد ذلك يجدد الألكن بالمعالجة مع الزنك وتستخدم هذه الطريقة لحماية الرابطة المزدوجة.

تنشأ الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون من الرابطة الأحادية كربون ـ كربون بالحذف، كما أنها تنشأ من الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون بالإضافة.



يمكن التحكم بتفاعل الإضافة للحصول على الألكن المقرون أو المفروق، وكما أشرنا (في الألكينات، الفصل 12) فإن مركبات الرابطة الثلاثية تشكل مركبات متوسطة مهمة في اصطناع الألكنات المقرونة أو المفروقة النقية من وجهة نظر الكيمياء الفراغية.

تعد الكحولات والألكينات مركبات متوسطة مفتاحية في الاصطناع الوارد أعلاه. ويحضر هذان النوعان من المركبات كما سنرى من مواد أبسط وأصغر. وعند دمج كيمياء الألكنات مع كيمياء الكحولات والألكينات سوف نكون قادرين على اصطناع ألكنات تقع ضمن مجال واسع الحجم والشكل.

13.8 نزع هاليد الهيدروجين من هاليدات الألكيل: الحذف-2،1

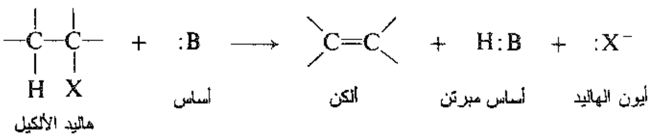
Dehydrohalogenation of alkyl halides: 1,2–elimination

عندما يعالج بروميد إيزو البروبيل بمحلول كحولي ساخن لأساس قوي مثل هيدروكسيد البوتاسيوم نحصل على البروبيلين وبروميد البوتاسيوم والماء.

$$\underset{\underset{\text{بروميد إيزو البروبيل}}{|\atop Br}}{CH_3CHCH_3} + KOH \xrightarrow[\text{حرارة}]{C_2H_5OH} \underset{\text{البروبيلين}}{CH_3CH{=}CH_2} + KBr + H_2O$$

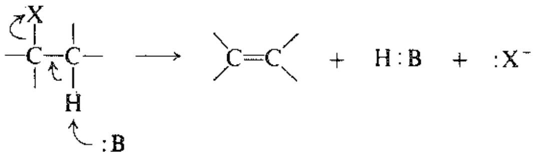
يعد هذا التفاعل مثالاً على نزع هاليد الهيدروجين. وهو حذف-2،1 لعناصر هاليد الهيدروجين. يتضمن نزع هاليد الهيدروجين فقدان ـ حذف ـ ذرة الهالوجين وذرة هيدروجين من ذرة كربون مجاورة للذرة التي تفقد الهالوجين، إن الكاشف اللازم هو أساس، وظيفته سحب الهيدروجين على شكل بروتون.

نزع هاليد الهيدروجين: حذف-2،1 لـ HX

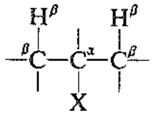


الأساس B: يمكن أن يكون معتدلاً أو مشحوناً سلبياً، مثلاً H_2O أو OH^- والحمض الموافق H:B يمكن أن يكون مشحوناً إيجابياً أو معتدلاً مثلاً H_3O^+ أو H_2O.

والآن كيف يولد تفاعل الحذف رابطة مزدوجة؟ بغض النظر عن الآلية الفعلية: حيث تظهر منتجات التفاعل وما يحدث هو التالي: يغادر الهالوجين الجزيء على شكل أيون هاليد وبالتالي يأخذ معه شفعه الالكتروني. يجرد الهيدروجين بالأساس على شكل بروتون تاركاً خلفه شفع الالكترونات، وهذا الشفع من الالكترونات هو المتوافر لتشكيل الرابطة الثانية ـ الرابطة π ـ بين ذرتي الكربون.

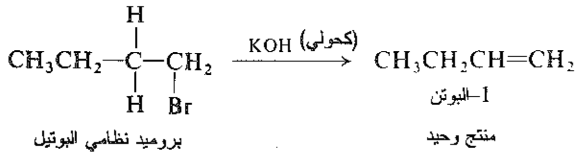


نسمي التفاعل الحذف-2،1: لأن تشكل الرابطة المزدوجة يجب أن يتأتى من انفصال الهيدروجين المرتبط بذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون المرتبطة مع الهالوجين. وتدعى ذرة الكربون التي يتثبت عليها الهالوجين عموماً بذرة الكربون α- (الكربون ـ ألفا).

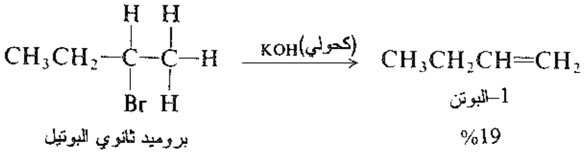


وتدعى كل ذرة كربون مرتبطة بالكربون $-\alpha$ الكربون $-\beta$ (كربون بيتا) وتدعى ذرات الهيدروجين المرتبطة بها بالهيدروجين $-\beta$ ويتعين تفاعل الحذف عندئذ فقدن هيدروجين $-\beta$.

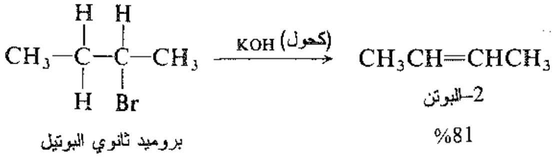
في بعض الأحيان، ينتج عن تفاعل نزع هاليد الهيدروجين ألكناً وحيداً، وفي حالات أخرى ينتج مزيجاً. ولتوقع أي المنتجات يمكن أن تتشكل في تفاعل، يجب علينا فقط فحص بنية الركيزة. يمكننا توقع شكل الألكن الموافق لفقدان أي ذرة من ذرات الهيدروجين $-\beta$ ولكن ليس أي ألكنات أخرى. مثلاً، يستطيع أن يفقد بروميد نظامي البوتيل الهيدوجين من C-2 فقط ويتشكل الناتج 1-البوتن فقط.



من ناحية أخرى يفقد بروميد ثانوي البوتيل الهيدروجين من C-1.



ومن C-3



وبالتالي يتشكل كل من 1-البوتن و2-البوتن. وعندما يتشكل ألكنان يكون 2-البوتن هو المنتج الرئيس: تتوافق هذه النتيجة مع النمط العام لنزع هاليد الهيدروجين الذي سوف نناقشه لاحقاً (الفقرة 20.8).

مسألة 5.8 أعطي بنية الألكنات المتوقعة من نزع هاليد الهيدروجين باستخدام أساس قوي:

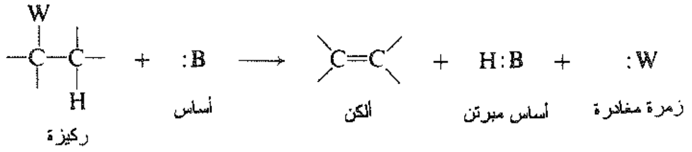
(أ) 1-كلورو البنتان
(ب) 2-كلورو البنتان
(جـ) 3-كلورو البنتان
(د) 2-كلورو-2-متيل البوتان
(هـ) 3-كلورو-2-متيل البوتان
(و) 2-كلورو-2،3-ثنائي متيل البوتان
(ز) 1-كلورو-2، 2-ثنائي متيل البروبان

مسألة 6.8 ما هو هاليد الألكيل (إن وجد) الذي ينتج كل من الألكنات النقية التالية بنزع هاليد الهيدروجين باستخدام أساس قوي؟

(أ) إيزو البوتيلين.
(ب) 1-البنتن
(جـ) 2-البنتن
(د) 2-متيل-1-البوتن
(هـ) 2-متيل-2-البوتن
(و) 3-متيل-1-البوتن

(يفترض أن ما ناقشناه حتى الآن عدم حصول إعادة ترتيب، وهذا الافتراض مقبول في تفاعلات نزع هاليد الهيدروجين الحاصلة في الشروط الاعتيادية: في محاليل كحولية مركزة لأساس قوي. يجب علينا أن نتعلم وندرك حالات إعادة الترتيب الممكنة، وتوقع منتجات الحذف في هذه الحالات أيضاً).

عند دراسة نزع هاليد الهيدروجين يجب علينا أن نتعلم الكثير بشأن كافة أنواع التفاعلات التي تتبع هذه العملية وأيها يعد نموذجاً للحذف -1،2.



وتتصف تفاعلات الحذف هذه بما يلي:

(أ) تحتوي الركيزة **زمرة مغادرة**، وهي ذرة أو زمرة تغادر الجزيء آخذة معها شفعها الالكتروني.

(ب) تحتوي الركيزة في موضع -β بالنسبة للزمرة المغادرة على مجموعة أو ذرة هي في معظم الأحيان **هيدروجين** يمكن تجريده بأساس تاركاً خلفه شفعه الالكتروني.

(جـ) يحدث التفاعل بفعل **الأساس**.

يجب أن يكون الأساس نموذجياً أنيوناً قوي الأساسية مثل الهيدروكسيد أو الألكوكسيد مشتق من كحول (الفقرة 12.6)، أو إيتوكسيد $C_2H_2O^-$ أو ثالثي البوتوكسيد $(CH_3)_3\ CO^-$.. الخ.

ولكن المذيب نفسه والذي هو مادة معتدلة مثل الكحول أو الماء يمكن أن يقوم في بعض الأحيان بدور الأساس على الرغم من أنه ضعيف إلى حد بعيد.

من المفيد عملياً أن يرمز للمذيبات أو الكواشف باختصار تسميات الزمر الألكيلية البسيطة فيها: متيل Me ، إتيل Et، نظامي بروبيل *n*–Pr، إيزو بروبيل *i*–Pr، ثالثي بوتيل *t*–Bu وبذلك يصبح الميتانول MeOH وميتوكسيد الصوديوم NaOMe وأيون الميتوكسيد MeO^-.

في تفاعلات الحذف تكون الزمرة المغادرة الجيدة أنيوناً أو جزيئاً ذا خواص أساسية ضعيفة كما في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي ولنفس السبب تماماً. وتحرر الأسس الضعيفة البروتون بسهولة، مثلما تحرر الزمرة المغادرة الجيدة الكربون في تفاعلات الاستبدال (الفقرة 8.5) تكون الزمرة المغادرة في نزع هاليد الهيدروجين أيون الهاليد ذي الأساسية الضعيفة، وأنه ليس مصادفة أن تكون هاليدات الألكيل ركائز مهمة في كلا تفاعلي الاستبدال النوكليوفيلي والحذف، ولا كذلك مصادفة، أن تختار بدائل هاليدات الألكيل لتستخدم في كلا النوعين من التفاعلات. هنالك ركائز أخرى ـ يمكنها أن تحرر أنيونات أساسية ضعيفة ومن بين هذه الركائز الرئيسة الأخرى السلفونات التي صادفناها في الفقرة 14.6.

(إن التشابه في ركائز تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي والحذف يقترن مع حقيقة أن كلاً من النوكليوفيلات والأسس هي كواشف غنية بالالكترونات وبالتالي فإن الكاشف نفسه، وفي معظم الأحيان، يقود إلى مشاكل كامنة، هنالك دائماً تنافس بين هذين التفاعلين (الفقرة 25.8).

الآن، ما هي الآلية أو الآليات التي يخضع لها تفاعل نزع هاليد الهيدروجين؟ عند تفحص بنى المواد المتفاعلة

ومنتجات التفاعل ـ يمكننا أن نصل إلى بعض الاستنتاجات إلى ما يحدث أثناء التفاعل: هنالك روابط تتحطم وروابط أخرى تتشكل، ولكن ما هو الفاصل الزمني بين تحطم هذه الروابط وتشكل تلك؟ وكما هو معروف دائماً، فإن هذا السؤال يجب الإجابة عليه عندما يكون لدينا آلية.

مسألة 7.8 أوضح اصطناع الإيزوبوتيلين بثلاث طرق مختلفة، مبتدئاً بالكحول في كل حالة.

14.8 حركية نزع هاليد الهيدروجين: الآلية المثنوية

Kinetics of dehydrohalogenation. Duality of mechanism

تطورت نظرية تفاعلات الحذف وفق مسار مشابه إلى حد كبير إلى مسار تطور نظرية تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي (الفقرة 11.5). اقترحت في منتصف الثلاثينات نظرية ذات مفهوم عريض لتفسير التفاعل وكان هيوز وإنغولد Hughes and Ingld هما من اقترحا ذلك. وقد اقترحا هنا أيضاً آليتين مختلفتين بعضهما عن بعض في الجزيئية Molecularity. وإن معظم المناقشات ستكون مبنية أساساً على عمل هذين العالمين منذ افتراضاتهما الأولى لذلك وعلى عمل الآخرين. لقد أدى العمل اللاحق إلى تهذيب النظرية وأمدنا بالرؤية الحق لما يحدث بالفعل، ولكن هذا العمل قد يتطابق إلى حد بعيد مع النمط الذي جرى وصفه.

دعنا الآن، نبدأ دراستنا من نفس النقطة التي بدأ بها هيوز وانغولد أي بحركية الحذف. يحصل نزع هاليد الهيدروجين، عادة، بوجود محاليل مركزة من أساس قوي متبعة حركية من المرتبة ــ الثانية، أي تعتمد سرعة تشكل الألكن على تركيز مادتين هما هاليد الألكيل والأساس ويلاحظ تفاعل ــ المرتبة الثانية هذا في كل أنواع هاليدات الألكيل.

$$\text{السرعة} = k\,[RX]\,[:B]$$

إذا انتقلنا الآن، في سلسلة الركائز من 1° إلى 2° إلى 3° وإذا خفضنا قوة أو تركيز الأساس فإن سلوكاً ثانياً من نوع آخر يبدأ بالظهور هو حركية من المرتبة ـ الأولى. وتعتمد هنا سرعة تفاعل الحذف على تركيز هاليد الألكيل فقط ولا تعتمد على تركيز الأساس.

$$\text{السرعة} = k\,[RX]$$

عموماً، تصادف تفاعلات المرتبة ـ الأولى في الركائز الثانوية أو الثالثية وفي محاليل يكون فيها الأساس إما ضعيفاً أو ذو تركيز منخفض.

لتفسير هذين النوعين من السلوك الحركي اقترح هيوز وانغولد أن حدوث تفاعلات الحذف مثل تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي وفق آليتين مختلفتين. لأسباب ستتبين فيما بعد سميت هاتان الآليتان E1, E2.

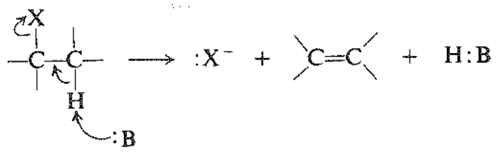
15.8 الآليـــة E2 The E2 mechanism

اقترح هيوز وانغولد الآلية E2 للتفاعلات التي تتبع حركية المرتبة ـ الثانية. ويتضمن التفاعل خطوة واحدة: يقوم الأساس بسحب البروتون بعيداً عن ذرة الكربون وبنفس الوقت يغادر أيون الهاليد وتتشكل الرابطة المزدوجة. يأخذ الهالوجين معه شفعه الالكتروني، بينما يترك الهيدروجين وراءه شفعه الالكتروني بغية تشكيل الرابطة المزدوجة. وتكون

هذه هي التغيرات الالكترونية التي قلنا أنها يجب أن تحدث أثناء نزع هاليد الهيدروجين. إن ما يميز هذه الآلية بصورة خاصة هو حدوثها في وقت واحد، وفي خطوة واحدة، عبر حالة انتقالية وحيدة.

E2

حذف ثنائي الجزيء



في هذه الحالة الانتقالية تنكسر الرابطتان: C–H و C–X. فمن أين تأتي الطاقة اللازمة لكسر الرابطة؟ وكما هي العادة؟ أن تأتي من تشكل رابطة جديدة: أي من الرابطة بين البروتون والأساس، وتشكل الرابطة π (أضعف من رابطة σ، تقدم الرابطة π نحو 70 كيلو حريرة/ مول).

لندرس ما يحدث عندما يقوم الأساس بسحب البروتون بعيداً عن الجزيء. يقوم الكربون –β بالارتباط مع الشفع الالكتروني الذي خلفه وراءه البروتون المفصول ليبدأ بتشكيل رابطة ثانية مع الكربون –α، وهي الرابطة π. عندما يبدأ تشكل الرابطة π، فإن الرابطة كربون ـ هالوجين تبدأ بالكسر ويساعد تشكل الرابطة π في توفير الطاقة اللازمة من أجل كسر الرابطة كربون ـ هالوجين ليدفع بالهالوجين بعيداً عن ذرة الكربون –α وهو نوع من الهجوم النوكليوفيلي الذي لا يشبه التفاعل S_N2 (وسوف نعود إلى هذه النقطة في الفقرة 4.10).

قلنا، أن هذه الآلية قد اقترحت لحذف من المرتبة ـ الثانية. وتتفق حركية المرتبة ـ الثانية تماماً مع ما يجب أن نلاحظه في تفاعل بين جزيء هاليد الألكيل وجزيء الأساس، تتناسب سرعتها مع تركيز كلاً من المادتين المتفاعلتين.

تفاعل E2 السرعة = k [RX] [:B]

حركية من المرتبة ـ الثانية

سميت هذه الآلية E2 أي حذف ثنائي الجزيء لأن في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل تخضع الجزيئتان إلى تغيرات تشاركية.

16.8 الدليل على الآلية E2. الحركية وغياب إعادة الترتيب

Evidence for the E2 mechanism, Kinetics and absence of rearrangements

ما هو الدليل على الآلية E2؟ أن تفاعلات الحذف:

(أ) تتبع حركية المرتبة ـ الثانية.

وأيضاً:

(ب) لا تترافق بإعادة ترتيب.

(جـ) تظهر تأثيراً نظائرياً هيدروجينياً كبيراً.

(د) لا تترافق مع تبادل الهيدروجين.

(هـ) تظهر قدراً كبيراً من تأثير العناصر.

إن الحقائق (أ) و (ب) وهما تماماً كما تتوقع الآلية E2: تتضمن الخطوة المعينة لسرعة التفاعل (الخطوة الوحيدة) تفاعلاً بين جزيء هاليد الألكيل مع جزيء الأساس وتكون النتيجة حركية من المرتبة الثانية. لا توفر مثل هذه الخطوة الوحيدة. بالتأكيد أي فرصة لحدوث إعادة الترتيب.

17.8 الدليل على الآلية E2. تأثيرات النظير

Evidence of the E2 mechanism. Isotope effects

نأتي الآن إلى الدليل الثالث المبرهن على الآلية E2. تظهر تفاعلات الحذف من المرتبة ـ الثانية (جـ) تأثيراً نظائرياً هيدروجينياً كبيراً. ولفهم ما يعني ذلك، يجب علينا أن نعرف أولاً ما هو تأثير النظير وما هي أهميته بشكل عام.

تملك النظائر المختلفة لنفس العنصر بالتعريف نفس التشكيل الالكتروني وبالتالي تملك خواصاً كيميائية متشابهة. يعد هذا التشابه الأساس الذي تقوم عليه تقنية القائف النظيري isotopic tracer (الفقرة 29.3). ويستطيع نظير معين أن يقوم تماماً بما يقوم به النظير الآخر ولكن يمكن بوساطة قدرته الإشعاعية أو كتلته غير العادية أن يجري تقفيه في تسلسل كيميائي.

ومع ذلك، فإن النظائر المختلفة تملك بالتعريف كتلاً مختلفة. ولذلك تكون خواصها الكيميائية غير متماثلة: حيث تحدث نفس التفاعلات الكيميائية عادة، ولكن بسرعات مختلفة إلى حد ما (أو لتفاعلات عكوسة، مع مواضع مختلفة للتوازن). وإن الاختلاف في السرعة (أو في موضع التوازن) الناجم عن اختلاف النظير الموجود في منظومة التفاعل يدعى بتأثير النظير.

تقود الدراسات النظرية والتي لا مجال للدخول فيها والمدعمة بالتجارب العملية الإيضاحية الكثيرة، إلى الاستنتاج التالي: إذا كان ارتباط ذرة معينة في الحالة الانتقالية أضعف من ارتباطها في المادة المتفاعلة في تفاعل معين فإن التفاعل الذي يتضمن ارتباط نظير أثقل من الذرة السابقة سيجري ببطء أكبر، تملك نظائر الهيدروجين أكبر الاختلافات المتناسبة مع الكتلة: يكون الديتريوم (D) أثقل بمرتين من البروتيوم (H) ويكون التريتيوم (T) أثقل بثلاث مرات لذلك، وبالنتيجة يكون تأثير النظير في الهيدروجين هو الأكبر والأسهل قياساً وبسبب الأهمية الخاصة للهيدروجين في الكيمياء العضوية فهو الأكثر دراسة. (وإذا كان لديك أي شك في أهمية الهيدروجين انظر إلى بنية أي مركب تقريباً في هذا الكتاب).

سنهتم في هذا الكتاب بالتأثيرات الأولية لنظائر الهيدروجين والتي تتضمن: تكسر الرابطة مع البروتيوم (H) بسرعة أكبر من الرابطة مع الديتريوم (D)، وفي التفاعلات الكثيرة التي من هذا النوع.

(1) $$\sim C{-}H + Z \xrightarrow{k^H} [\sim C{---}H{---}Z] \longrightarrow \sim C + H{-}Z$$

(2) $$\sim C{-}D + Z \xrightarrow{k^D} [\sim C{---}D{---}Z] \longrightarrow \sim C + D{-}Z$$

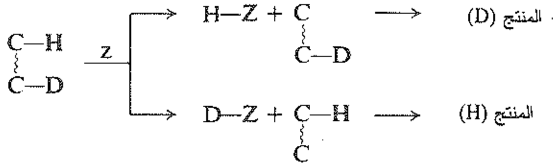
ينزع الهيدروجين على شكل ذرة أو أيون موجب أو أيون سالب ويصل تأثير نظير الديتريوم (k^H/k^D) إلى ما قيمته 5 إلى 8 (في درجة حرارة الغرفة) الأمر الذي يمكننا من القول أن التفاعل في حالة الهيدروجين أسرع بمعدل 5 إلى 8 مرات من الديتريوم (تأثير نظير التريتيوم k^H/k^T أكبر بمرتين من تأثير نظير الديتريوم).

يمكن قياس هذه الفروقات في السرعة بطرائق مختلفة، إذ يمكن في بعض الحالات قياس سرعتي تفاعلين منفردين (1) و(2) مباشرة ومقارنة ثابتي السرعة k^H وk^D ولكن غالباً يكون، من الأفضل استعمال طريقتنا المعروفة في التنافس (الفقرة 22.3) في أي من الطريقتين.

في تفاعلات التنافس بين الجزيئات لمزيج موسوم وغير موسوم تتنافس المتفاعلات على كمية محددة من الكاشف، يجري التفاعلات (1) و (2) في نفس المزيج ثم نقيس الكمية النسبية للمنتجات H–Z و D–Z (في بعض الأحيان، تستخدم مركبات أكبر من الكاشف Z، ثم نقيس الكمية النسبية للمادتين المتفاعلتين العادية والموسومة غير المستهلكة حيث تسود المادة الأولية الأقل تفاعلية والتي تكون أكثر بطئاً، وتحسب السرعات النسبية للتفاعل دون أي صعوبة).

في تفاعلات ـ التنافس ـ الجزيئية الداخلية تستخدم مادة متفاعلة وحيدة تحتوي على عدة مراكز متكافئة بعضها موسوم وبعضها الآخر غير موسوم.

(3)



(4)

حيث تبين قياس الكمية النسبية لـ H–Z و D–Z أو قياس الكمية النسبية للمنتج الحاوي على (D) المتشكل من التفاعل (3) والمنتج الحاوي على (H) المتشكل من التفاعل (4).

مسألة 8.8 (أ) عندما نعالج كمية زائدة من التولوين ـα‑d($C_6H_5CH_2D$) ضوئياً مع 0.1 مول من الكلور في الدرجة 80°س للحصول على ناتج أحادي الكلورة نحصل على 0.0212 مول من DCl و0.0868 مول من HCl. ما هي قيمة تأثير النظير k^H/k^D (طبعاً لكل ذرة هيدروجين)؟ (ب) ما هي الكميات النسبية لـ DCl وH–Cl التي يمكن توقعها من $C_6H_5CHD_2$؟

إن وجود أو غياب تأثير النظير في تفاعل معين يمكن أن يكون ذا أهمية كبيرة للكيميائي العضوي. وكمثال أولي على كيفية استعمال هذا المفهوم دعنا نعود إلى موضوعنا الأصلي وهو الدليل الذي يدعم الآلية E2.

دعنا ندرس مستبدل هاليد الألكيل بروميد 2–فنيل الإتيل $C_6H_5CH_2CH_2Br$. تشتق زمرة الفنيل من مركب البنزين العطري C_6H_6 (يمكن تمثيل الفنيل أحياناً بـ Ph–) نحتاج فقط في الوقت الحاضر إلى معرفة أن الزمرة C_6H_5– نفسها خاملة تجاه الكواشف التي تحدث الحذف ويمكن عدها مجرد مستبدل آخر.

حضر المركب بروميد 2–فنيل الإتيل $C_6H_5CD_2CH_2Br$ الموسوم الذي يحوي الديتريوم في كلا الموضعين –β وهما الموضعان اللذان يجب أن يفقد منهما الهيدروجين أثناء الحذف. عُين ثابت السرعة (k^D) لنزع بروميد الهيدروجين باستخدام ايتوكسيد الصوديوم، ثم قورن هذا الثابت مع ثابت السرعة (k^H) الخاص بتفاعل بروميد 2-فنيل الإتيل غير الموسوم وفي نفس الشروط. لقد وجد أن $k^H/k^D = 7$ وهذا يعني أن المركب الذي يحوي البروتيوم يتفاعل أسرع بسبع مرات من المركب الذي يحوي الديتريوم. سوف نرى أن تأثير نظير من هذا الحجم هو ما نتوقعه فعلاً عند كسر الرابطة كربون ـ هيدروجين.

$$C_6H_5-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}} + C_2H_5O^- \xrightarrow{k^H} C_6H_5CH{=}CH_2 + C_2H_5O{-}H$$

$$C_6H_5-\underset{D}{\overset{D}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}} + C_2H_5O^- \xrightarrow{k^D} C_6H_5CD{=}CH_2 + C_2H_5O{-}D$$

$$k^H/k^D = 7$$

الآن، ما أهمية وجود تأثير النظير هنا؟ فهو لا يستعمل لبيان كسر الرابطة β- كربون - هيدروجين فنحن نعلم ذلك سلفاً من منتجات التفاعل، ولكن المهم هو أن ذلك التأثير يبين كسر الرابطة β- كربون - هيدروجين في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. إن هذه الحقيقة تتفق تماماً مع الآلية التي تبين أن الرابطة β- كربون - هيدروجين تنكسر فقط في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

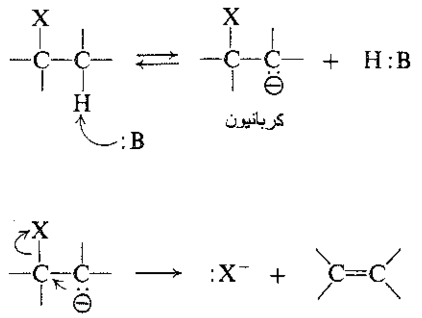
18.8 الدليل على الآلية E2. غياب تبادل الهيدروجين

Evidence for the E2 mechanism. Absence of hydrogen exchange

تتفق الحقائق (أ) و (ب) و (جـ) مع الآلية E2. ولكن هنالك احتمال معقول يجب علينا دراسته هو آلية الكربانيون carbanion mechanism. تتضمن مثل هذه الآلية خطوتين، في الخطوة (1) تفقد الركيزة بروتوناً ويأخذه الأساس مشكلاً جسيماً ذا شحنة سالبة هو الكربانيون. وفي الخطوة (2) يفقد الكربانيون أيون الهاليد معطياً الألكن.

(1)

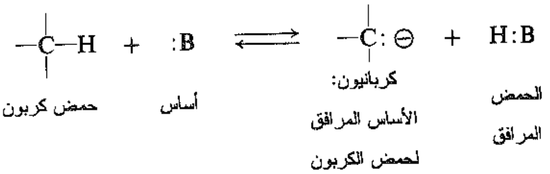
(2)



حذف الكربانيون
نادر الحدوث

تمثل الخطوة (1) تفاعل حمض - أساس وفق مفهوم لوري ـــ برونستد، حيث تقوم الركيزة بدور الحمض، لأن البروتون الحمضي مرتبط إلى الكربون وتدعى الركيزة حمض كربون، وكما في معظم حموض الكربون يكون هذا الحمض ذا حموضة ضعيفة جداً.

تكون منتجات الخطوة (1) هي الحمض المرافق للأساس، مثلاً الماء الناتج عن أيون الهيدروكسيد، والأساس المرافق لحمض الكربون، هو الكربانيون. والكربانيون هو الأساس المرافق لحمض الكربون.



(ويدعى غالباً الحذف عبر شاردة الكربانيون باسم الحذف E1cB أي الحذف الأحادي للأساس المرافق).

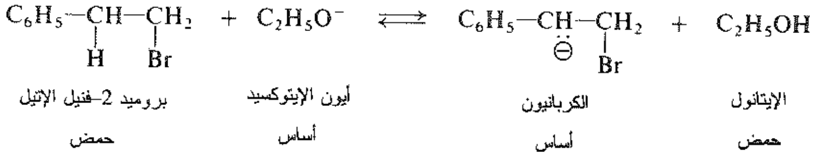
تشبه آلية الكربانيون الآلية E2 في اتفاقها مع العوامل (أ)، (ب)، (جـ). وفي محاولة للتفريق بين هاتين الإمكـانيتين، أجريت تجـارب باستخدام الديتيريوم بصفته واسمة، ولكن هذه المرة ليس لاختبار تأثير النظير، ولكن ببساطة لاستخدامه كقائف بقصد اختبار حدوث التبادل الهيدروجيني، دعنا نرى كيف ننجز هذا العمل.

لندرس نزع هاليد الهيدروجين من بروميد 2-فنيل الإتيل $C_6H_5CH_2CH_2Br$ (اختيرت هذه الركيزة لأسباب سنراها في الفقرة 17.16 يجب أن تفضل زمرة الفنيل C_6H_5- بشدة تشكل الكربانيون).

$$C_6H_5CH_2CH_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} C_6H_5CH{=}CH_2$$

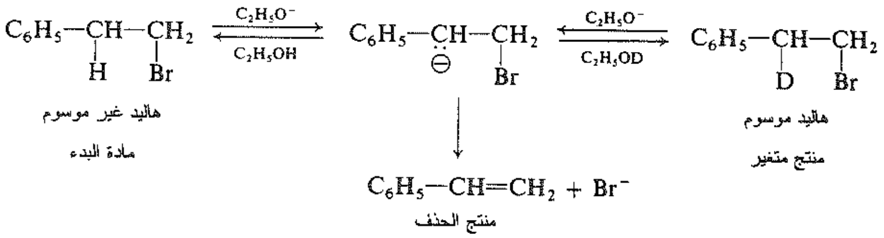
بروميد 2-فنيل الإتيل — فنيل الإيتيلين

يحدث نزع هاليد الهيدروجين بوساطة الأساس القوي إيتوكسيد الصوديوم C_2H_5ONa في محلول الإيتانول. يتضمن تشكل الكربانيونات، تحويل الأساس، أيون الإيتوكسيد، إلى حمضه المرافق، الإيتانول، والذي هو المذيب.



الآن، في التجربة الفعلية كانت الركيزة بروميد 2-فنيل الإتيل العادي (غير الموسوم) وكان المذيب الإيتانول C_2H_5OD موسوماً. لندرس ما يحدث إذا ما تشكل الكربانيون وبصورة عكوسة. سيحاول معظم الكربانيون كسب الهيدروجينات مرات عدة لتجديد مادة البدء قبل أن يفقد الهاليد بشكل نهائي منتجاً الألكن.

يحصل الكربانيون على هذا الهيدروجين من المذيب، الحمض المرافق للأساس، وهو الحمض الوحيد الموجود والذي له حموضة مناسبة. تكون كل جزيئات المذيب تقريباً من النوع C_2H_5OD وليس من النوع C_2H_5OH. حيث يقوم الكربانيون في هذا التفاعل العكوس ويكسب الديترون وليس البروتون.



سمح للتفاعل السابق بالحدوث حتى استهلاك نصف كمية الركيزة التي تتحول إلى الألكن وبعد ذلك، أوقف التفاعل واستعيدت الكمية غير المستهلكة من بروميد 2-فينيل الإتيل. وقد أظهرت نتائج تحليل طيف الكتلة عدم احتواء المادة على عنصر الديتريوم وأظهرت تجارب مشابهة على منظومات أخرى نتائج مشابهة. إن تفاعلات الحذف من المرتبة الثانية (د) لا تترافق بتبادل الهيدروجين.

وهكذا تنفي الحقيقة (د) الآلية التي يتشكل الكربانيون فيها بشكل عكوس. ولكنها تتوافق مع الآلية E2 التي تتيح الفرصة لحدوث تبادل الهيدروجين.

19.8 الدليل على الآلية E2. تأثير العنصر

Evidence for the E2 mechanism. The element effect

تظهر تفاعلات الحذف من المرتبة ـ الثانية (هـ) مقدارا كبيراً من تأثير العنصر.

دعونا نعود مرة ثانية إلى خطوتي آلية الكربانيون. إن غياب تبادل الهيدروجين المناقش في الفقرة السابقة لا ينفي مثل تلك الآلية تماماً. فهو يبين ببساطة أنه إذا تشكلت الكربانيونات فإنها تتشكل بشكل غير عكوس. وتفقد أيونات الهاليد بشكل أسرع من كسب البروتونات. وهذا يعني أن k_2 أكبر بكثير من k_{-1}.

الآن، إذا كان هذا صحيحاً فإن الخطوة (1) ستكون الخطوة المعينة لسرعة التفاعل، وسرعة الخطوة (2) لن يكون لها أي تأثير في سرعة التفاعل الكلية ــ تماماً كما في التفاعلات S_N1 و E1. واعتماداً على الشروط المطبقة فإن الخطوة (2) يمكن أن تجري بشكل أسرع أو أبطأ وكل هذا الأمر بالتأكيد ليس مهماً، وتكون الخطوة (1) هي عنق الزجاجة وسرعتها هي التي تبين سرعة حدوث الحذف.

الآن، إذا كان هذا صحيحاً كيف يمكننا أن نجزم هل السرعة التي يفقد فيها أيون الهاليد ستؤثر على سرعة تفاعل الحذف أم لا؟ يمكننا دراسة ذلك عند النظر في تأثير النظير كما فعلنا عند دراسة تشطر الرابطة كربون ــ هيدروجين (الفقرة 17.8) ولكن المهمة هنا ستكون أكثر صعوبة. نحن لا نتعامل هنا مع فقدان الهيدروجين الذي تختلف كتل نظائره بضعفين أو ثلاثة أضعاف. ولكن نتعامل مع فقدان عناصر أثقل مثل الكلور الذي تختلف نظائره ببضع نسب مئوية فقط ويتوافق ذلك مع الاختلافات البسيطة في السهولة المصادفة في كسر الروابط.

أشار جوزف بونت Joseph Bunnett (من جامعة كاليفورنيا ــ سانت كروز) أن الدليل على هذه النقطة كان موجوداً منذ سنين عديدة ويمكن تسميته بتأثير العنصر.

تظهر طاقات تفارق الروابط اللامتجانسة (الجدول 3.1) أن قوة الروابط كربون ـ هالوجين تتبع التسلسل التالي:

طاقة تفارق الروابط اللامتجانسة R–F > R–Cl > R–Br > R–I

تكسر الرابطة كربون ـ هالوجين في كلا التفاعلين S_N1 و S_N2 في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل، وكما هو متوقع فإن التفاعلية في الاستبدال النوكليوفيلي يتبع التسلسل التالي:

التفاعلية تجاه S_N1 و S_N2 R–I > R–Br > R–Cl > R–F

تعكس سرعة التفاعل سهولة كسر الرابطة كربون ـ هالوجين وتكون الفروقات في السرعة هنا كبيرة إلى حد بعيد: فمثلاً، تتفاعل بروميدات الألكيل أسرع من كلوريدات الألكيل الموافقة بمقدار 25 إلى 50 مرة، وفي الحقيقة، تكون تأثيرات العنصر هذه أكبر بكثير من تأثير النظير الملاحظ في كسر الروابط مع البروتيوم والديتريوم ــ كما يجب أن يكون بالفعل ـ وذلك بسبب الفروقات. في قوة الرابطة.

الآن في تفاعلات الحذف تفاعلية هاليد الألكيل تتبع نفس تسلسل تفاعلات الاستبدال.

التفاعلية تجاه E2 R–I > R–Br > R–Cl > R–F

وتكون تأثيرات العنصر من نفس المقدار: تتفاعل بروميدات الألكيل بشكل أسرع بـ 40 ـ 60 مرة من الكلوريدات الموافقة ـ ولتغطية كامل مجال التفاعلية ــ فإن يوديدات الألكيل تتفاعل بسرعة أكبر بـ 25000 مرة من تفاعل

الكلوريدات. من الواضح أن سرعة كسر الرابطة كربون ـ هالوجين يؤثر في سرعة تفاعل الحذف الإجمالية.

لذلك، فالآلية E2 فقط هي التي تفسر كافة الحقائق وتقبل عموماً على أنها المسار الفعلي الذي تبعته تفاعلات الحذف -1، 2.

20.8 التفاعل E2: التوجيه والتفاعلية The E2 reaction: orientation and reactivity

حتى الآن، كنا نهتم في الدليل على أن نزع هاليد الهيدروجين والذي هو من المرتبة ـ الثانية يجري وفق الآلية E2. دعنا الآن ننظر إلى بعض الخصائص الأخرى المميزة لهذا التفاعل.

لقد رأينا أن تفاعل نزع هاليد الهيدروجين (الفقرة 13.8) ينتج غالباً مزيجاً من الألكنات المماكبة.

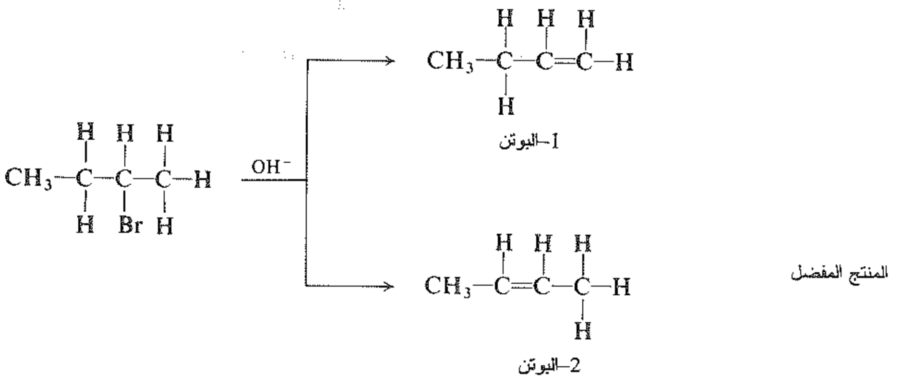
ففي هذه الحالة ما هو المماكب السائد، إن وجد؟ تظهر دراسة العديد من التفاعلات أن مماكباً واحداً يكون عادة السائد، ومن الممكن التنبؤ بأي المماكبات هو السائد ـ وهذا يعني التنبؤ بتوجيه الحذف ـ اعتماداً على البنية الجزيئية.

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow{KOH\ (\text{كحولي})} \underset{81\%}{CH_3CH{=}CHCH_3} + \underset{19\%}{CH_3CH_2CH{=}CH_2}$$

$$CH_3CH_2CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow{KOH\ (\text{كحولي})} \underset{71\%}{CH_3CH_2CH{=}CHCH_3} + \underset{29\%}{CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2}$$

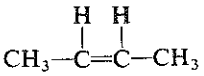
$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}BrCH_3 \xrightarrow{KOH\ (\text{كحولي})} \underset{71\%}{CH_3CH{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}CH_3} + \underset{29\%}{CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2}$$

لنأخذ على سبيل المثال، بروميد ثانوي البوتيل. إن هجوم الأساس مع أي من الهيدروجينات -β الثلاثة عند (C-1) يقود إلى تشكل 1-البوتن، وإن الهجوم على أي من الهيدروجينين -β وعند (C-3) إلى تشكل 2-البوتن. ونرى أن 2-البوتن هو المنتج المفضل على الرغم من أن عامل الاحتمالية الذي يساوي 2:3 والذي يعمل ضد تشكله.



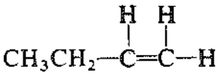
إذا ركزنا اهتمامنا، ليس على الهيدروجين المفقود وإنما على الألكن المتشكل. نرى ما يلي:

إن المنتج المفضل 2-البوتن هو ألكن ثنائي الاستبدال في حين أن 1-البوتن هو ألكن أحادي الاستبدال، أي في 2-البوتن هنالك زمرتا ألكيل (زمرتان من CH_3) مرتبطتان إلى كربوني الرابطة المزدوجة. وفي 1-البوتن هنالك زمرة ألكيلية واحدة فقط (C_2H_5).



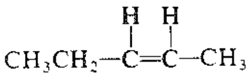
ألكن ثنائي الاستبدال

مفضل على



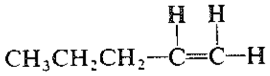
ألكن أحادي الاستبدال

في الأمثلة الأخرى، نرى أن الألكنات ثنائية الاستبدال مفضلة علـى الألكنـات أحاديـة الاسـتبدال والألكنـات ثلاثيـة الاستبدال تكون مفضلة على الألكنات ثنائية الاستبدال.

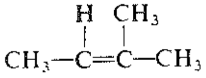


ألكن ثنائي الاستبدال

مفضل على

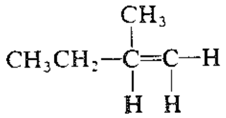


ألكن أحادي الاستبدال



ألكن ثلاثي الاستبدال

مفضل على



ألكن ثنائي الاستبدال

وهي تشكل جزءاً من نمط كان أول من لاحظـه هـو الكيميـائي الروسـي الكسـندر زايتسـف Alexander Saytzeff (جامعة كازان) الذي وضع في العام 1875 «قاعدة» تتلخص فيما يلي:

عند نزع هاليد هيدروجين فإن المنتج المفضل هو الألكن الذي يحوي عدداً أكبر من الزمر الألكيليـة المرتبطـة إلـى ذرات كربون الرابطة المزدوجة.

يكون تفاعل نزع هاليد الهيدروجين غير عكوس، لذلك، وللمرة الثانية فإن التوجيه يتحـدد بنسـبة سـرع التفـاعلات المتنافسة. ونحصل على كثير من 2–البوتن أكبر من 1–البوتن من تفاعل بروميـد ثـانوي البوتيـل لأن 2–البوتـن يتشـكل أسرع من 1–البوتن. ويكون الألكن الذي يحوي عدداً أكبر من الزمر الألكيلية المنتج المفضل لأنـه يتشـكل أسـرع مـن الألكنات البديلة وتعطينا قاعدة زايتسف، عندئذ، تسلسلاً يظهر السرعات النسبية لتشكل الألكنات.

سهولة تشكل الألكنات

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2,\ RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2$$

وسنجد في الفقرة 4.9 دليلاً على استقرار الألكنات يتبع نفس التسلسل تماماً.

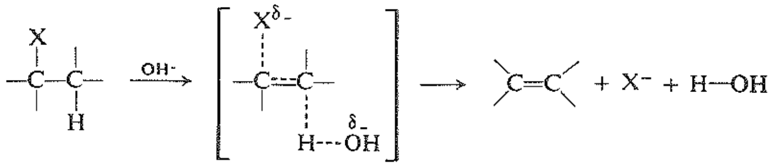
استقرار الألكنات

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2,\ RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

وعلى هذا الأساس يمكننا إعادة صياغة «قاعدة زايتسف» لتصبح كما يلي: عنـد نـزع هـاليد الهيدروجيـن، يتشـكل الألكن الأكثر استقراراً بسرعة أكبر ويدعى تشكل المماكب المسيطر والأكثر استقراراً «بتوجيه زايتسف».

وبهذا الشكل تكون القاعدة أكثر فائدة عموماً، لأنها تطبق فـي الحـالات التـي يكـون فيهـا اسـتقرار الألكـن متعلقـاً بسمات بنيوية أخرى غير المتبادلات الألكيلية (الفقرة 18.11 و19.16) علاوة على ذلك فإن هـذه الصيغـة تقـود مباشـرة إلى العامل المطبق فعلياً.

لندرس الحالة الانتقالية للتفاعل E2. تنكسر جزئياً روابـط الهيدروجيـن والزمـرة المغـادرة، وتتشـكل جزئيـاً الرابطـة المزدوجة. وهكذا تكتسب الحالة الانتقالية مقداراً كبيراً من خاصية الألكن.



الحالة الانتقالية:
تتشكل جزئياً رابطة مزدوجة

فالعوامل التي تجعل الألكن مستقراً ـ الزمر الألكيلية في هذه الحالة ـ تجعل الألكــن الابتدائي فـي الحالـة الانتقاليـة مستقراً أيضاً، وبالتالي تنخفض E_{act} ويتشكل الألكن بشكل أسرع. وكما في حالة تشكل الجــذور الحـرة والكربـانيون فإن صفات المنتج في الحالة الانتقالية يعد عاملاً رئيساً في تعيين الاستقرار وبالتالي سرعة التفاعل.

ولكن صفة الألكن في الحالة الانتقالية ليست العامل الوحيد الفعلي في الحذف وبالتالي فإن التوجيه ليس دائمــاً مـن زايتسف. ويكون ذلك صحيحاً وبشكل خاص في استخدام ركائز غير هاليد الألكيـل أو سـلفونات الألكيـل وسـنتعرف في الفقرة 6.23 نوعاً آخر من التوجيه هو توجيه «هوفمان» والعوامل التي تكمــن وراءه أيضاً. وسـنرى أن التوجيـه فـي الحذف هو النتيجة النهائية لعدة عوامل غالباً ما يعـاكس بعضهـا الآخـر وبالتـالي يكـون توجيـه زايتسـف هـو الملاحـظ عموماً، في الحذف من هاليدات أو سلفونات الألكيل وهو يعكس ببساطة حالة انتقالية يكون فيها عامل استقرار الألكن هو المسيطر.

لا يعين استقرار الألكن فقط توجيه نزع هاليد الهيدروجين بل هو أيضاً عاملاً مهماً في تعيين تفاعلية هـاليد الألكيـل تجاه الحذف وما هو موضح أدناه، مثلاً، في التفاعل مع إيتوكسيد الصوديوم في الإيتانول وعند الدرجة 55°س نرى أنـه حتى بعد الأخذ بالحسبان عدد معين من الهيدروجينـات ـβ أن السـرعة النسـبية لكـل هيدروجيـن تـزداد عندمـا يصبـح الألكن أكثر استبدالاً.

الركيزة		المنتج	السرع النسبية	السرع النسبية لكل H
CH_3CH_2Br	⟶	$CH_2{=}CH_2$	1.0	1.0
$CH_3CH_2CH_2Br$	⟶	$CH_3CH{=}CH_2$	3.3	5.0
$CH_3CHBrCH_3$	⟶	$CH_3CH{=}CH_2$	9.4	4.7
$(CH_3)_3CBr$	⟶	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	120	40

وعند الانتقال على امتداد سلسلة هاليدات الألكيل من 1° إلى 3° فإن البنيـة تصبـح بـالتعريف أكـثر تفرعـاً عنـد ذرة الكربون التي تحمل الهالوجين. تنشأ عن هذه الزيادة في التفرع نتيجتـان فهـي توفـر عـدداً أكـبر مـن هيدروجينـات ـβ للهجوم بوساطة أساس وبالتالي يزداد تفضيل عامل الاحتمال بالنسبة للحذف ويقود ذلك إلى ألكنات أكثر تفرعاً وأكـثر استقراراً ومن ثم إلى حالة انتقالية أكثر استقراراً وإلى خفض E_{act}. نتيجة اتحـاد هـذه العوامـل تكـون تفاعليـة هـاليدات الألكيل في نزع هاليد الهيدروجين وفق E2 حسب الترتيب.

تفاعلية RX تجاه E2 $3° > 2° > 1°$

وعلى كل حال، يمكننا أن ننظر إلى الموضوع بعمق أكبر من ذلك عند تحليل بنى الركائز. يمكن لركيزة أن تكون من نفس صنف ركيزة أخرى وأن تنتج ألكناً أكثر تفرعاً، ونتوقع عموماً أن تكون أكثر تفاعلية ويكـون ذلـك صحيحـاً على الرغم من أن عدد ذرات الهيدروجين ـβ أقل، حيث يتعاكس عاملان اثنـان: إذ يميـل عـامل اسـتقرار الألكـن إلـى التفوق على عامل الاحتمالية.

مسألة 9.8 تنبأ بالمنتج الرئيس في كل تفاعلات نزع هاليد الهيدروجين الواردة في المسألة 5.8.

مسألة 10.8 تنبأ بترتيب التفاعلية تجاه نزع هاليد الهيدروجين E2 من المركبات التالية: بروميد الإتيل، بروميد نظامي البروبيل، بروميد إيزو البوتيل، بروميد نيو البنتيل: اشرح إجابتك بالتفصيل.

سوف ندرس في الفصل 10 وجهاً آخر للتفاعل E2: هو الكيمياء الفراغية (الفقرة 4.10).

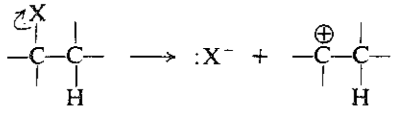
21.8 الآليـــة E1 The E1 mechanism

اقترح هيوز وإنغولد Hughes and Ingold من أجل التفاعلات التي تجري وفق حركية من المرتبــة ـ الأولى، الآليـة E1. في هذه الآلية تكون التغيرات الالكترونية ـ كسر الرابطة وتشكل الرابطة ـ نفسها كما في الآلية E2، ولكــن هنـا لا تحدث معاً وإنما الواحدة تلو الأخرى. حيثما تتضمن E2 خطوة واحدة تتضمن E1 خطوتين، فــي الخطـوة (1) تخضـع الركيزة إلى تحلل لامتجانس وبطيء لتشكل أيون الهاليد وكربوكاتيون. وفي الخطوة (2) يفقــد الكربوكـاتيون بروتونـاً بسرعة ويعطيه للأساس لتشكيل الألكن.

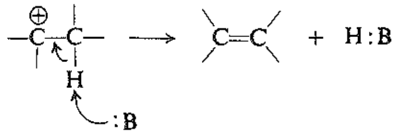
E1

حذف أحادي الجزيء

(1)



(2)



نلاحظ أن الخطوة (1) مشابهة تماماً الخطوة الأولى في S_N1. وفي الخطوة الثانية من S_N1 يتحد الكربوكاتيون مـع نوكليوفيل معطياً ناتج الاستبدال، أما في الخطوة (2) من E1 يتفاعل الكربوكاتيون مع الأساس معطياً ناتج الحذف.

هنا، وكما هو الحال دائماً، يكون لتفاعلات الكربوكاتيون نفس النهاية العامة: يقدم شفعاً من الالكترونات لإكمـال الثمانية الالكترونية للكربون المعوز الكترونياً. تكون هذه الالكترونات في S_N1 شفعاً من الالكترونات غير مشترك بهما على النوكليوفيل. ويكونان في E1 شفعاً من الالكترونات المشترك بهما بالأصل مـع البروتون وقـد أصبح هـذا الشفع متاحاً ـ من خلال تشكل الرابطة π ـ نتيجة هجرة البروتون.

واعتماداً على الخطوة (2) يمكننا أن نضيف تفاعلاً آخر إلى قائمتنا في الفقرة 22.5 حيث يمكن للكربوكاتيون:

(أ) الاتحاد مع نوكليوفيل.

(ب) إعادة الترتيب إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً.

(جـ) حذف بروتون وتشكل ألكن.

وهذه القائمة ستستمر في النمو (الفقرة 15.9).

يتبع التفاعل E1 حركية من المرتبة ـ الأولى كما في التفاعل S_N1 ولنفس السبب تماماً تتعين سرعة التفاعل الكلي بالخطوة الأولى البطيئة فقط. باستثناء جزيئات المذيب الكثيرة الضرورية فإن الخطوة المحددة للسرعة تتضمن فقط الركيزة، وتعتمد سرعتها فقط على تركيز الركيزة. ولا تتعلق سرعة التفاعل E1 بتركيز الأساس لأن التفاعل الذي نقيس سرعته لا تتضمن الأساس. ونجد مرة ثانية أن سرعة تشكل الكربوكاتيون هي التي تحدد مدى سرعة التفاعل.

تفاعل E1

حركية المرتبة ـ الأولى السرعة = k [RX]

التفاعل الجاري. وفور تشكل الكربانيون يتفاعل بسرعة معطياً المنتج ـ وفي هذه الحالة الألكن.

وسميت هذه الآلية E1 أي حذف أحادي الجزيء لأن جزيئاً واحداً فقط من الركيزة في الخطوة المحدودة لسرعة التفاعل يخضع إلى تغير تشاركي.

22.8 الدليل على الآلية E1 Evidence for the E1 mechanism

ما هو الدليل على الآلية E1؟ إن تفاعلات الحذف التي تتبع:

(أ) حركية من المرتبة ـ الأولى.

هي أيضاً

(ب) لا تترافق مع التأثير النظائري الهيدروجيني الأولي.

(جـ) تظهر نفس تأثير البنية على التفاعلية كما في التفاعلات S_N1.

(د) تترافق بإعادة ترتيب عندما تسمح البنية بذلك.

لنتفحص كل دليل على حدة.

إن التفاعلات من المرتبة ـ الأولى هذه (ب) لا تترافق مع التأثير النظائري الهيدروجيني الأولي. لقد رأينا (في الفقرة 17.8) أن تأثير النظير هذا يكون متوقعاً في الحذف فقط عندما تنكسر الرابطة β– كربون ــ هيدروجين في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. إن هذا التأثير متوقع في E2 الذي يحصل في خطوة واحدة حيث نلاحظ تأثيراً أولياً كبيراً لنظير الهيدروجين ونلاحظه في الواقع في حذف المرتبة ـ الثانية ولكنه غير متوقع في E1 حيث يفقد البروتون في الخطوة الثانية السريعة. وفي الحقيقة لا يلاحظ أي تأثير أولي لنظير الهيدروجين في حذف المرتبة ـ الأولى.

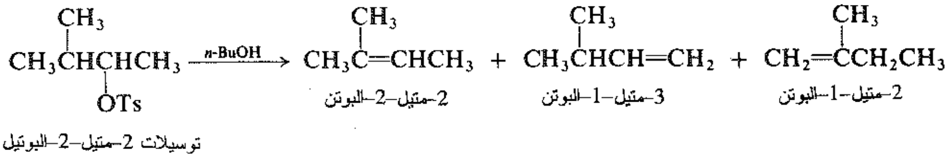
بعد ذلك، يظهر حذف المرتبة الأولى (جـ) نفس تأثير البنية على التفاعلية كما في التفاعلات S_N1. ولفهم هذا الدليل نحتاج فقط لأن نتذكر أن E1 يتضمن بالضبط نفس الخطوة الأولى الموجودة في S_N1. ونظراً لكون هذه الخطوة الأولى هي المحددة للسرعة فإن تفاعلية هاليدات الألكيل تتبع في E1 نفس الترتيب الذي في S_N1 وقد أظهرت التجربة الترتيب التالي:

التفاعلية في E1 $°3 > °2 > °1$

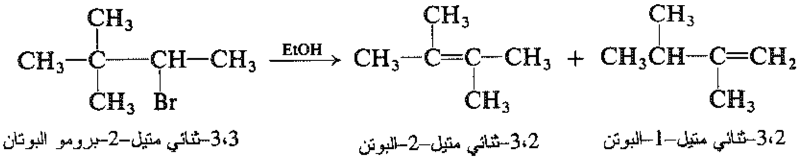
وكما في S_N1 فإن التفاعلية في E1 تتعين بسرعة تشكل الكربوكاتيون، وهذا ما رأيناه في (الفقرة 21.5) حيث يعتمد ذلك على استقرار الكربوكاتيون.

وعندما تسمح البنية فإن حذف المرتبة ـ الأولى (د) يترافق بإعادة ترتيب. نعود ثانية إلى حقيقة أن الخطوة الأولى

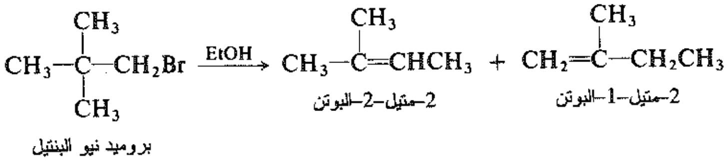
هي نفسها التي في S_N1. وبما أن الخطوة الأولى تعطي الكربوكاتيونات فهذا يستدعي أن تكون E1 قابلة لإعادات ترتيب من نفس النوع الذي يميز S_N1 (الفقرة 22.5) وقد أثبتت التجربة ذلك أيضاً. وتظهر الرابطة المزدوجة في مواضع بعيدة عن ذرة الكربون التي تمسك الزمرة المغادرة.



وفي بعض الأحيان يتغير الهيكل الكربوني:

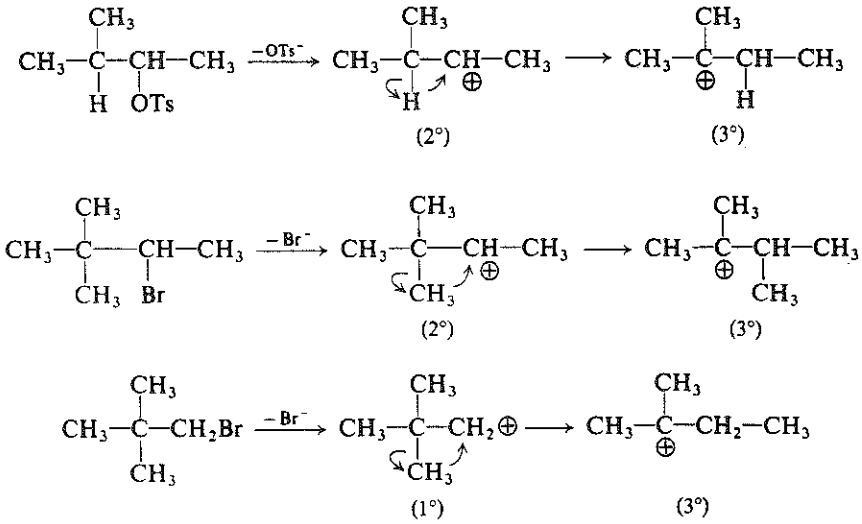


ونحصل على الألكنات حتى من ركائز لا تحتوي على هيدروجين -β

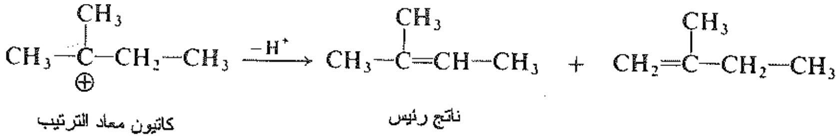


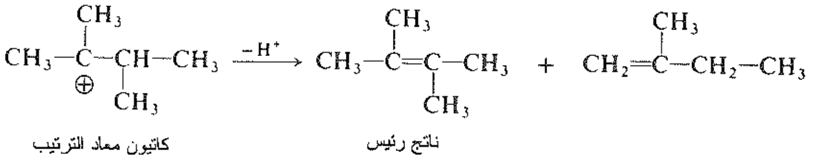
من الواضح، في كل حالة، أنه إذا تشكل الألكن بالفعل من الكربوكاتيون فإنه ليس نفس الكربوكاتيون في البدء من الركيزة وبالطبع إنه ليس كذلك.

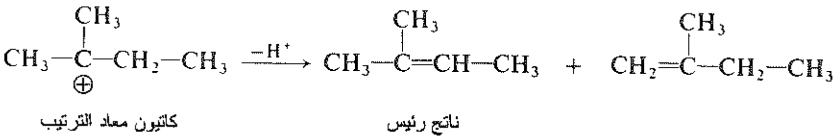
في كل مثال من هذه الأمثلة، فإن الكربوكاتيون المتشكل في البدء يمكنه إعادة الترتيب بانزياح -2،1 لتشكيل كربوكاتيون أكثر استقراراً. وكما شاهدناه في تفاعلات S_N1 (الفقرة 22.5) عندما يكون ذلك ممكناً فإنه يحدث.



والكربوكاتيون الجديد هو الذي يفقد البروتون ـ بطريقة مباشرة وتامة من الموضع -β معطياً الألكنات غير المتوقعة.





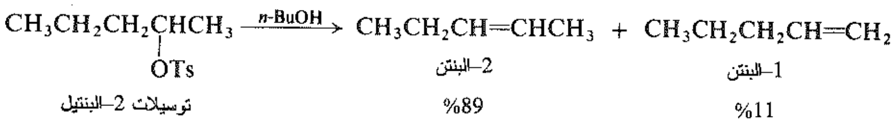


وباستطاعتنا أن نرى أن نموذج إعادات الترتيب تحدث في أنواع كثيرة من التفاعلات، وقد لمح ميرفن Meerwein بهذه النماذج (الفقرة 16.5) في العام 1922 وهو الذي قاده إلى تصور الكربوكاتيون بمثابة مادة متوسطة فعالة.

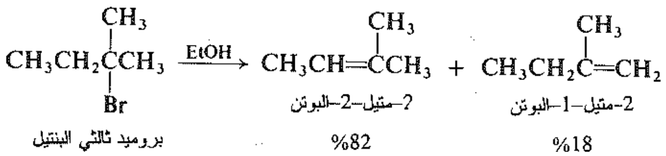
مسألة 11.8 عندما نسخن الكحولات مع كميات حفزية من الحموض القوية مثل H_2SO_4 أو $HClO_4$ فإنها تتحول إلى ألكنات. إن ترتيب تفاعلية الكحولات هو ثالثي البوتيل > إيزو البروبيل > الإتيل. يعطي الكحول 3،3-ثنائي متيل-2-البوتانول المركب 2،3-ثنائي متيل-2-البوتن مع كمية أصغر من 2،3-ثنائي متيل-1-البوتن.
بافتراض أن هذه الملاحظات تمثل سلوكاً عادياً (وهي كذلك)، اكتب كل الخطوات في آلية محتملة لنزع الماء من الكحولات.

23.8 تفاعل E1: التوجيه The E1 reaction: orientation

يظهر الحذف E1 توجيهاً قوياً وفق قاعدة زايتسف، أي يمكن القول أنه عندما يمكن تشكل أكثر من ألكن واحد فإن المنتج المفضل هو الأكثر تفرعاً ـ الأكثر استقراراً. لذلك، فإن الألكنات ثنائية الاستبدال تكون مفضلة على الأحادية الاستبدال.



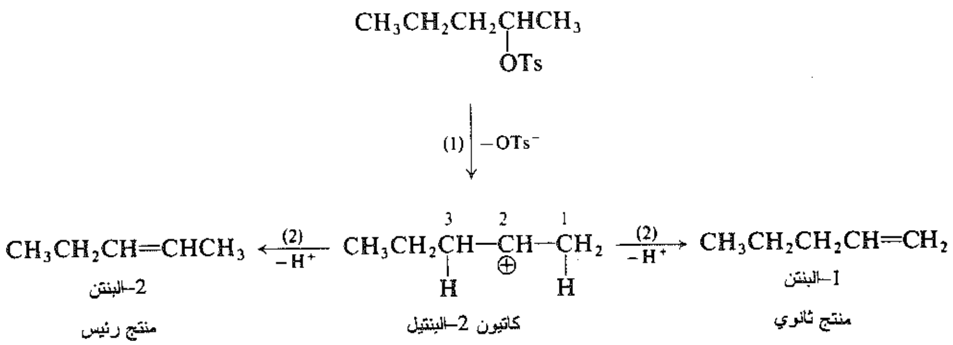
وثلاثية الاستبدال مفضلة على ثنائية الاستبدال.



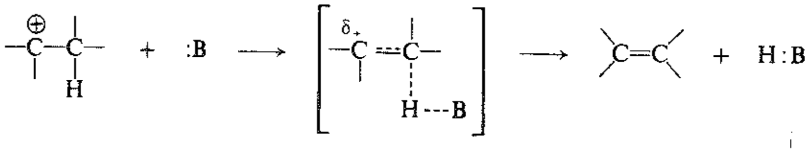
كيف تفسر هذا النوع من التوجيه؟ ففي التفاعلات الأخرى التي صادفناها حتى الآن كان التوجيه يتماشى مع

التفاعلية سوية. وكان كلاهما يعين من السرعات النسبية للتفاعل وفي نفس الخطوة: مثلاً، نزع هيدروجين من قبل ذرة كلور أو تشكل رابطة مزدوجة المتوافق مع فقدان بروتون والزمرة المغادرة معاً.

ولكن هنا، في E1، نجد اختلافاً. فما يزال التوجيه والتفاعلية يعينان من السرع النسبية للتفاعل ولكن في خطوات مختلفة . وتتعين السرعة التي تتفاعل الركيزة فيها بسرعة الخطوة (1). ولكن نوع الألكن الناتج يتحدد بوضوح بنوع البروتون -β المفقود بسرعة أكبر من الكربوكاتيون في الخطوة (2) فمثلاً، يمكن للكاتيون 2-البنتيل على سبيل المثال، إما أن يفقد بروتوناً من C-3 لتكوين 2-البنتن، أو بروتوناً من C-1 لتكوين 1-البنتن أي أن هنالك تنافساً، ويحصل على كمية أكبر من 2-البنتن لأن 2-البنتن يتشكل أسرع.



دعنا نتفحص الحالة الانتقالية، فنجد أنه بالنسبة للخطوة المحددة. لهذا الناتج تتكسر الرابطة كربون ـ هيدروجين جزئياً وتشكل رابطة مزدوجة.



الحالة الانتقالية:
تتشكل جزئياً رابطة مزدوجة

وتكون الحالة الانتقالية قد اكتسبت خاصية الألكن. وكما في E2 فإن العوامل التـي تجعـل الألكـن مسـتقراً تجعـل الألكن البدئي مستقراً في الحالة الانتقالية. تنخفض E_{act} ويتشكل الألكن بشكل أسرع.

عندما تحصل إعادة الترتيب في E1 يبقى من المتوقع تحقيق قاعدة توجيه زايتسف. ولكن يجب أن تأخذ بالحسبان فقدان البروتونات -β من الكاتيونات المعادة الترتيب بالإضافة إلى فقدانها من الكاتيونات المتشكلة بدئياً.

مسألة 12.8 عندما يسخن توسيلات 2-متيل-3-البنتيل في كحول نظامي البوتيل بدون إضافة أساس، تتشكل الألكنات التالية وفق النسب المشار إليها: 2-متيل-2-البنتن (80%)، 4-متيل-2-البنتن (11%)، 2-متيل-1-البنتن (9%) كيف تفسر (أ) تشكل كل من هذه المنتجات (ب) الأجزاء النسبية المبينة (جـ) حقيقة أن تشكل 4-متيل-2-البنتن يكون كله من المماكب المفروق.

24.8 الحذف: E2 مقابل E1 Elimination: E2 us E1

كيف يمكننا أن نحدد الآلية الحاصلة E2 أو E1 في جملة من الشروط المحددة؟

أولاً لننظر إلى تأثير طبيعية مجموعة الألكيل في الركيزة. عند الانتقال وفق التسلسل °1، °2، °3 فإن التفاعلية تزداد في كلا الآليتين على الرغم من أن الأسباب مختلفة. تزداد تفاعلية E2 بشكل رئيسي بسبب ازدياد استقرار الألكنات الأكثر تفرعاً المتشكلة. وتزداد تفاعلية E1 بسبب الاستقرار العالي للكربوكاتيونات المتشكلة في الخطوة المحددة للسرعة. لذلك نتوقع أن يكون من الصعب على الركائز الأولية أن تشكل كربوكاتيونات، ويمكننا توقع عدم حصول انزياح غير عادي في الآلية ببساطة بسبب تغير في الزمرة الألكيلية.

ولكن إذا انتقلنا إلى الدور الذي يلعبه كاشف آخر هو الأساس، فإننا نجد اختلافاً كبيراً بين الآليتين: حيث في E2 يأخذ الأساس دوراً في الخطوة المحددة للسرعة، بينما لا يفعل ذلك في E1 (صادفنا، سابقاً في (الفقرة 23.5) تنافساً مشابهاً بين الآلية S_N2 ثنائية ـ الجزيء و S_N1 أحادية ـ الجزيء وما سيرد لم يعد مفاجئاً).

تعتمد السرعة في E2 على تركيز الأساس بينما في E1 ليست كذلك. تعتمد سرعة E2 على طبيعة الأساس، حيث يجذب الأساس القوي البروتون بعيداً عن الركيزة بشكل أسرع. بينما سرعة E1 لا علاقة لها بطبيعة الأساس، فعلى الأساس أن ينتظر سواء كان قوياً أو ضعيفاً، حتى يتشكل الكربوكاتيون.

فمن أجل ركيزة معينة تكون الآلية E2 مفضلة على الآلية E1 كلما كان تركيز الأساس مرتفعاً أو كلما كان الأساس قوياً. وتكون عادة الآلية E2 هي المسار المتبع في الحذف في شروط نموذجية لنزع هاليد الهيدروجين أي بمحلول مركز من أساس قوي. وعموماً، تصادف الآلية E1 فقط في الركائز الثانوية أو الثالثية وفي المحاليل التي يكون فيها تركيز الأساس منخفضاً أو أن الأساس نفسه ضعيفاً ونموذجياً عندما يكون الأساس هو المذيب.

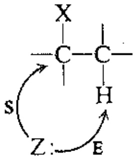
> **مسألة 13.8** يتطلب نزع هاليد الهيدروجين من بروميد الإيزوبروبيل تسخيناً مرتداً عدة ساعات وفي محلول كحولي من KOH، بينما نحتاج فقط إلى أقل من دقيقة وفي درجة حرارة الغرفة عند استخدام $t\text{-BuO}^-\text{K}^+$ في DMSO، اقترح تفسيراً مناسباً لذلك.

25.8 الحذف مقابل الاستبدال Elimination *vs.* Substitution

قلنا أن هاليدات الألكيل وسلفونات الألكيل هي من أكثر الركائز المستخدمة عموماً في تفاعل الحذف-1،2 المعززة بالأساس. وهي بالطبع نفس المركبات التي تستخدم ركائزاً في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي، ولسبب هام جداً يتطلب في كلا التفاعلين ركائز ذات زمرة مغادرة جيدة. بالإضافة إلى ذلك، فإن الكواشف التي يجب أن تعطي كلا النوعين من التفاعلات الأسس والنوكليوفيلات متماثلة وتكون بالفعل في معظم الأحيان نفس الكاشف. وإن الكاشفين كليهما غني بالالكترونات فالأسس هي نيوكليوفيلات والنوكليوفيلات هي أساسية وبالتالي يجب أن يكون هناك دوماً ـ من حيث المبدأ على الأقل تنافس بين الاستبدال والحذف.

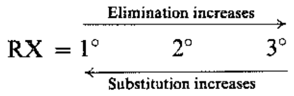
لندرس أولاً التفاعلات ثنائية ـ الجزيء S_N2 و E2، وينتج كلا التفاعلين من هجوم الكاشف Z: على الركيزة وبمثابة نوكليوفيل يهاجم الكربون محدثاً الاستبدال وعندما يسلك كأساس يهاجم الهيدروجين محدثاً الحذف.

S_N2 مقابل E2



وكما رأينا فيما يخص الركائز فإن ترتيب التفاعلية بالنسبة لـ E2 هو 1° < 2° < 3°. ونذكر بالنسبة لـ S_N2 (الفقرة 14.5) أن ترتيب التفاعلية هو عكس ما سبق. وعندما يتقدم المرء وفق السلاسل 1°، 2°، 3°، فإن التفاعلية تزداد بالنسبة لـ E2 وتتناقص بالنسبة لـ S_N2.

الحذف E2
مقابل
الاستبدال S_N2



إن الركائز الأولية تقوم بالحذف بصورة أبطأ وبالاستبدال بصورة أسرع؛ أما الركائز الثالثية فتقوم بالحذف بصورة أسرع وبالاستبدال بصورة أبطأ. وعندما يكون تفاعلا الاستبدال والحذف متنافسين فإن نسبة الحذف تزداد بتغير بنية الركيزة من أولية إلى ثانوية إلى ثالثية.

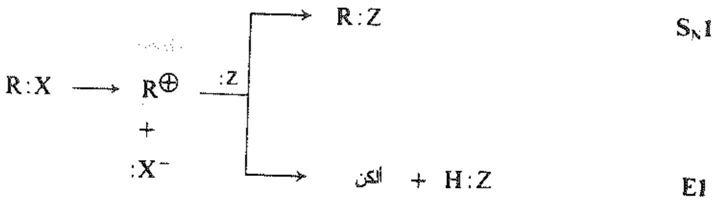
يعطي العديد من الركائز الثالثية بصورة تامة تقريباً ألكنات في مثل هذه الشروط.

لقد رأينا مسبقاً (الفقرة 20.6) كيف يحدد هذا التنافس اختيارنا للكواشف المستعملة في اصطناع ويليامسون ثالثي بوتيل إتيل الإيتر.

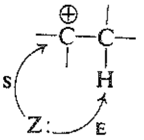
مسألة 14.8 فسر حقيقة أنه في تفاعل ثنائي الجزيء مع إيتوكسيد الصوديوم الشديد الأساسية C_2H_5ONa فإن هذه النسب من منتجات الاستبدال والحذف يحصل عليها من بروميدات الألكيل التالية، جميعها أولية: إتيل 99% استبدال، 1% حذف؛ نظامي البروبيل 91% استبدال، 9% حذف؛ إيزو البوتيل 40% استبدال، 60% حذف.

وهكذا يبدو أن طبيعة زمرة الألكيل قد تكون العامل الرئيس الذي يؤثر في التنافس بين S_N2 و E2. ولكن هنالك عوامل أخرى، لأن العديد من النوكليوفيلات مثل أيون الهيدروكسيد هي أسس قوية جداً، لذلك فإن الحذف ينافس بشدة الاستبدال. كما أن هناك بعض الكواشف التي هي نوكليوفيلات جيدة، ولكنها أسس ضعيفة نسبياً، وفي مثل هذه الحالات يصبح الاستبدال مفضلاً. يميل المذيب الأقل قطبية إلى تفضيل الحذف وكذلك نصادف الأمر ذاته في درجة الحرارة العالية. وهكذا فإن KOH الكحولي الحار هو الكاشف التقليدي من أجل نزع هاليد الهيدروجين، وتميل درجات الحرارة الأخفض ووجود الماء القطبي في المذيب إلى زيادة نسب منتج الاستبدال أي الكحول.

لنعد الآن إلى التنافس بين التفاعلات الأحادية ـ الجزيء S_N1 و E1. إن كليهما كما رأينا، يملك نفس الخطوة الأولى التي هي تحلل لامتجانس لتكوين الكربوكاتيون. وفي الخطوة الثانية يتفرع المسار: حيث يقود أحد الفرعين إلى الاستبدال والآخر إلى الحذف.



في الخطوة الثانية هذه، هنالك هجوم من الكاشف الأساسي النوكليوفيلي Z:، والذي يكون عادة المذيب. هذه المرة، لا يكون الهجوم على الركيزة نفسها بل على الكربوكاتيون. حيث يقود الهجوم على الكربون إلى الاستبدال ويقود الهجوم على الهيدروجين إلى الحذف.



E1 *vs.* S_N1

تتعين نسبة المنتجات النهائية الحاصلة ـ مقدار منتجات الاستبدال ومقدار الألكنات ـــ من السرعات النسبية لهذه الخطوات الثانية البديلة. إن سرعة فقدان الكربوكاتيون للبروتون كما استنتجنا سابقاً (الفقرة 23.8) يعتمد على استقرار الألكن المتشكل وعلى مقدار تفرع الألكنات البسيطة. ولذلك تتبع سرعة الحذف من الكربوكاتيونات التسلسل °1 < °2 < °3. ونتوقع أن تتبع سرعة تفاعل الاستبدال ـ الاتحاد مع النوكليوفيل ـ تسلسلاً معاكساً °3 < °2 < °1 ويكون الكربوكاتيون الأقل استقراراً هو الأقصر حياةً في الحقيقة. رأينا في الفقرة 9.7 أن التحلل اللامتجانس حتى للركائز الثانوية، يتضمن بصورة عامة مساعدة نوكليوفيلية من المذيب. قام الكاتيون المتشكل بتعليق جزيء المذيب إلى ظهره، وهكذا يكون الاستبدال النوكليوفيلي قد بدأ إلى حد ما.

تتفق هذه الحقائق مع تحليلنا، ففي التفاعلات أحادية ـ الجزيء تعطي الركائز الثالثية نسبة أعلى من الحذف. فمثلاً في محلول مائي ـ كحولي وعند الدرجة °80 يعطي بروميد ثالثي البوتيل 19% من الألكن بينما يعطي بروميد إيزو البروبيل 5% فقط.

ما نواجهه الآن، هو التالي: عندما نرغب في الحصول على منتج تفاعل استبدال يجب علينا تجنب مشكلة الحذف. ولكننا لا يمكننا أن نفعل ذلك دائماً. ونواجه عند وجود بعض النوكليوفيلات حقيقة إمكانية الحصول على مراديد مقبولة فقط مع الركائز الأولية، ومن المحتمل الركائز الثانوية، وتعطي الركائز الثالثية فعلياً منتجات حذف في النهاية. ولكن عندما نرغب في الحصول على الألكن يجب أن نحاول إجراء تفاعل حذف. لتنفيذ ذلك، نحاول إعادة دفع التفاعل نحو حذف ثنائي ـ الجزيء مستخدمين مذيباً منخفض القطبية وتراكيز عالية من أساس قوي.

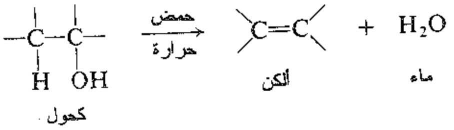
مسألة 15.8 فسر بتفصيل الفروق في النسبة المئوية للألكنات الناتجة في كل مجموعة من المركبات التالية عند معالجتها مع محلول الإيتانول المائي عند الدرجة 80°س: (أ) بروميد إيزو البروبيل، 5%؛ بروميد ثانوي البوتيل، 9%؛ (ب) 2-برومو البنتان، 7%؛ 3-برومو البنتان، 15%، (جـ) بروميد ثالثي البوتيل، 19%؛ بروميد ثالثي البنتيل 36%.

مسألة 16.8 إن تفاعل كلوريد ثالثي البوتيل في الماء لإعطاء الكحول ثالثي البوتيل (بشكل سريع) لا يتأثر بشكل محسوس بفلوريد الصوديوم المنحل في DMSO، ولكن، يحدث فلوريد الصوديوم تشكلاً سريعاً للإيزوبوتيلين. كيف تفسر هذا الاختلاف؟

26.8 نزع الماء من الكحولات Dehydration of alcohols

حتى الآن، كنا نعالج تفاعل الحذف من النوع-2،1 الذي يعزز بوجود الأساس. لنعد الآن إلى الحذف-2،1 الذي يحفز بوساطة الحمض: نزع الماء من الكحولات. على الرغم من التغير الكلي في شروط التفاعل سوف نجد أن نزع الماء لا يختلف جوهرياً عن الحذف الذي ناقشناه سابقاً. يتحول الكحول إلى ألكن بنزع الماء: حذف جزيء من الماء.

نزع الماء: حذف-2،1 لـ H_2O



يتطلب نزع الماء وجود حمض وتطبيق حرارة. ويمكن أن يحصل، عادة، وفق طريقتين (أ) بتسخين الكحول مع حمض الكبريت أو حمض الفسفور أو (ب) بإمرار أبخرة الكحول فوق حفاز، عادة، الألومينا (Al_2O_3) وعند درجات حرارة عالية (تقوم الألومينا بدور الحمض: إما على شكل حمض لويس أو من الزمرة OH-الموجودة على سطحها بمثابة حمض لوري-برونستد).

وتختلف مختلف صفوف الكحولات عن بعضها بسهولة نزع الماء ويكون ترتيب التفاعلية كما يلي:

سهولة نزع الماء من الكحولات $3° > 2° > 1°$

وتظهر الأمثلة التالية الاختلافات الناتجة عن تأثير التفاعلية في شروط تجربة نزع الماء (تظهر بعض الكحولات الثالثية قدرة كبير على نزع الماء حيث لا يمكن تقطيرها إلا بعد اتخاذ الاحتياطات لحماية المنظومة من أبخرة الحمض والموجودة في جو المختبر عادة.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170°\text{س}]{95\%\ H_2SO_4} CH_2{=}CH_2$$

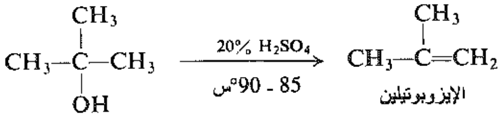
كحول الإتيل ← الإيتيلين

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[140°\text{س}]{75\%\ H_2SO_4} CH_3CH{=}CHCH_3$$

كحول نظامي البوتيل ← 2-البوتن (منتج رئيس)

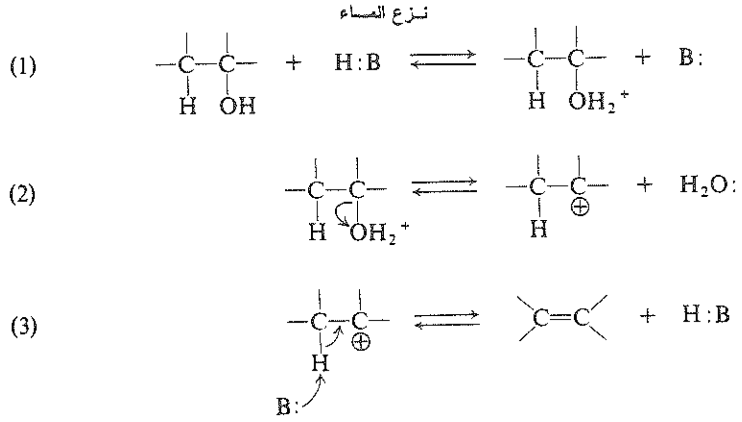
$$CH_3CH_2CHOHCH_3 \xrightarrow[100°\text{س}]{60\%\ H_2SO_4} CH_3CH{=}CHCH_3$$

كحول ثانوي البوتيل ← 2-البوتن (منتج رئيس)



كحول ثلاثي البوتيل

عند نزع الماء من الكحولات الثانوية والثالثية فإن الآلية التالية تكون مقبولة عادة، تكون الخطوة (1) سريعة وهي تفاعل حمض ـ أساس بين الكحول والحمض الحفاز الذي يعطي الكحول المبرتن والأساس المرافق للحمض. وفي الخطوة (2) يخضع الكحول المبرتن إلى تحلل لامتجانس ليشكل الكربوكاتيون والماء. في الخطوة (3) تفقد الكربوكاتيون بروتوناً ويعطيه للأساس لينتج الألكن.



نتعرف في الخطوتين (2) و (3) في الآلية نوعاً من الحذف E1 حيث يكون الكحول المبرتن الركيزة. وتكون الخطوة (1) ببساطة سريعة وعكوسة وتعد مقدمة لإنتاج الركيزة الفعلية.

دعنا ننظر إلى العوامل التي تؤثر في نزع الماء ولنرى كيف تفسرها هذه الآلية:

إن نزع الماء عملية محفزة بالحمض. يلزم الحمض لتحويل الكحول إلى الكحول المبرتن، الذي يخضع بعدئذ إلى تحلل لامتجانس ليفقد جزيء الماء، يحتاج التحلل اللامتجانس بحضور الحمض إلى فقدان أيون الهيدروكسيد عالي الأساسية كما رأينا (في الفقرة 13.6) فإن هذه العملية صعبة جداً ونادراً ما تحدث. يحول الحمض الزمرة المغادرة الضعيفة OH– إلى زمرة مغادرة جيدة جداً OH_2^+–.

تكلمنا عن نزع هاليد الهيدروجين وقلنا أنها عملية معززة بالأساس، ويستهلك الأساس أثناء التفاعل وبالتالي يجب أن يوجد بكميات جزيئية. ونتكلم عن نزع الماء ونقول أنه محفز حمضياً، والحمض لا يستهلك وفي حالة الكحولات الأكثر تفاعلية نحتاج فقط إلى وجود آثار من الحمض. هذه الحقيقة متوافقة مع الآلية: إن الحمض المستخدم في الخطوة (1) يتولد في الخطوة (3). لنأخذ، مثالاً، نزع الماء في حمض الكبريت المائي. يكون الحمض H:B هو أيون الهيدرونيوم H_3O^+، ويكون الأساس المرافق B: هو الماء. في الخطوة (1) يفقد H_3O^+ بروتوناً ليشكل الماء. وفي الخطوة (3) يسلك الماء سلوك الأساس حيث يأخذ البروتون من الكربوكاتيون ونتيجة ذلك يتحول إلى H_3O^+.

نلاحظ هنا تشابهاً جوهرياً بين نزع الماء ونزع هاليد الهيدروجين عندما يتبرتن الكحول ـ وهذا يتطلب وسطاً حمضياً ـ فإن الأساس يلعب دوراً مألوفاً في عملية الحذف بنزع بروتون.

مسألة 17.8 عند نزع الماء من الكحول ثالثي البوتيل بإضافة نقطة من حمض الكبريت المركز إلى الكحول الجاف. ما هو الأساس الرئيس B: لآليتنا؟ ما هو الحمض H:B؟ اكتب المعادلات التي تبين ما يحدث فعلاً.

نزع الماء عكوس، يكون هذا الحذف عكوساً وهو لا يشبه الحذف-1، 2 المعزز بالأساس. وكما سنرى لاحقاً، يستخدم الحفز الحمضي أيضاً عند إماهة الألكنات لإعطاء الكحولات. وبالتوافق مع هذه الحقيقة، فإن كل خطوة من الآلية تظهر عكوسية واضحة. وفي شروط نزع الماء، فإن الألكن، الذي هو متطاير جداً يطرد عادة، من مزيج التفاعل وينزاح التوازن في الخطوة (3) نحو اليمين. ونتيجة لذلك يجبر تسلسل التفاعل الكلي على الانزياح باتجاه الحذف.

الآن وحسب مبدأ العكوسية المجهرية principle of microscopic reversibility فإن التفاعل وعكسه يتبع نفس المسار تماماً ولكن في اتجاهين متعاكسين. وعلى هذا الأساس فإن نزع الماء من الكحولات يتضمن نفس الخطوات ولكنها معاكسة للخطوات التي تتبعها إماهة الألكنات. لذلك، فإن أي دليل يُجمع على آلية الإماهة ـ وهنالك مقدار كبير من هذه الأدلة الفقرات (9.9 - 11.9) - يسهم في زيادة فهمنا لآلية نزع الماء.

مسألة 18.8 في ضوء ما تعلمناه حتى الآن، اكتب الآلية المفصلة لإماهة الألكنات. أي تفاعل إضافة الماء إلى الألكنات المحفز بالحمض لإعطاء الكحولات.

وكما رأينا، فإن تسلسل تفاعلية الكحولات تجاه نزع الماء كما يلي:

سهولة نزع الماء من الكحولات $3° > 2° > 1°$

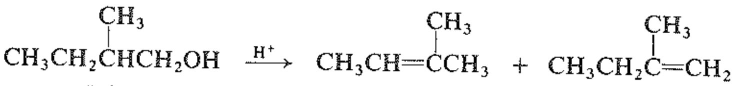
هناك دليل (بعضها من دراسة الإماهة) على أن سرعة تفاعل نزع الماء يعتمد على كل من الخطوة (2) تشكل الكربوكاتيون والخطوة (3) فقدان البروتون منه. تخضع الكحولات الثالثية إلى نزع ماء بسرعة أكبر من بين الكحولات، لأنها تشكل كربوكاتيونات أكثر استقراراً وعندئذٍ، وفور تشكلها فإن هذه الكاتيونات تنتج ألكنات أكثر استقراراً.

وبصريح العبارة فإن نزع الماء ليس تفاعل E1 للكحول المبرتن. في الحذف E1 الفعلي تعتمد سرعة التفاعل فقط على خطوة التحلل اللامتجانس، حيث يتحول كل كربوكاتيون متشكل بسرعة إلى منتج، الذي يكون فقدان البروتون أسرع بكثير من إعادة توليد الركيزة. وهنا ليست كذلك. حيث تتشكل الكربوكاتيونات عكوسياً من الكحول المبرتن، وفي كثير من الأحيان يفقد أحد الكربوكاتيونات البروتون منتجاً ألكناً.

مسألة 19.8 يسخن كحول ثالثي البوتيل مع حمض الكبريت بوجود ماء غني بالنظير ^{18}O. تسحب على فترات عينات من المزيج المتفاعل وتحلل لتعيين الناتج من الإيزوبوتيلين والكحول الموسوم $t\text{-}Bu^{18}OH$.
أظهرت الحركية أن تشكل الكحول الموسوم (اي التبادل النظيري) أسرع بمقدار من 20 ـ 30 مرة من تشكل الألكن. كيف تفسر هذه النتائج وما هي أهميتها.

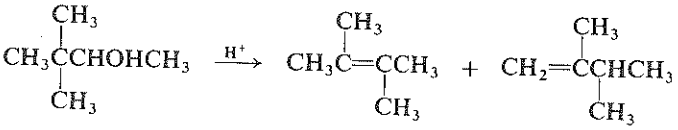
عندما تسمح بنية الزمر الألكيلية بحصول إعادة ترتيب. فإن ذلك يتبع النموذج الملاحظ في E1 عند نزع هاليد الهيدروجين (الفقرة 22.8) مثلاً.

في كل حالة يمكننا تفسير الحصول على المنتجات بناءً على الحقائق المألوفة: يعيد الكربوكاتيون المتشكل في البدء ترتيبه إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً. والألكنات الناتجة هي تلك التي تفقد بروتونها من هذه الكربوكاتيونات المعاد ترتيبها بالإضافة إلى الألكنات المتشكلة من الكربوكاتيون الأصلي.



2–متيل–1–البوتن   2–متيل–2–البوتن   2–متيل–1–البوتن

منتج رئيس

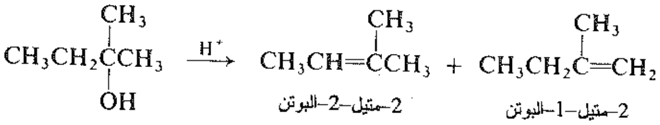


3،3–ثنائي متيل–2–البوتانول   3،2–ثنائي متيل–2–البوتن   3،2–ثنائي متيل–1–البوتن

منتج رئيس

مسألة 20.8 كما فعلنا في الفقرة 22.8، اشرح بالتفصيل كيفية تشكل كل الألكنات في الأمثلة السابقة.

توجيه زايتسف القوي. عند إمكانية تشكل أكثر من ألكن واحد فإن المنتج المفضل هو الأكثر استقراراً فمثلاً:



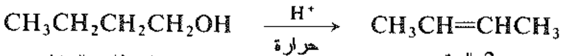
كحول ثالثي البنتيل   2–متيل–2–البوتن   2–متيل–1–البوتن

منتج رئيس

(إضافة إلى ذلك، أنظر إلى الأمثلة على إعادة الترتيب الواردة سابقاً) وهذا طبعاً ما نتوقعه عند فقدان بروتون من الكربوكاتيون كما ناقشنا في الفقرة 23.8.

يبرز هنا عاملاً آخر. نظراً لأن تفاعل نزع الماء عكوساً، إن تكوين المنتج لا يعكس بالضرورة أي من الألكنات هي الأسرع تشكلاً ولكن ـ يعتمد ذلك تقريباً على كيفية وصول التفاعل إلى حالة التوازن ـ أي الألكنات هي الأكثر استقراراً. على كل حال، وكما رأينا سابقاً فإن الألكنات الأكثر استقراراً هي الأسرع تشكلاً، وعلى هذا المبدأ يكون التوجيه متوافقاً مع الآلية والتنبوءات المتعلقة بالتوجيه تكون مفيدة جداً.

قلنا أن الكحولات الثانوية والثالثية تتفاعل وفق آلية الكربوكاتيون تلك. وتبرز الكحولات الأولية مشكلة خاصة. كما رأينا في (الفقرة 21.5) يكون من الصعب جداً تشكيل الكربوكاتيون الأولي. ومع ذلك فإن نزع الماء من الكحولات الأولية يعطى بصورة نموذجية بإعادة ترتيب مميزة لتفاعلات الكربوكاتيون فمثلاً:



كحول نظامي البوتيل   2–البوتن

منتج رئيس

هنالك، عدة تفسيرات ممكنة. من الممكن أن يتولد كاتيون أولي معاق بشدة ولكنه قادر على إعادة الترتيب، وذلك في الحمض المركز المستخدم في نزع الماء من الكحولات الأولية. وربما يكون نزع الماء في مثل هذه الركائز هو تفاعل E2 للكحول المبرتن. لا ينتج الألكن المعاد ترتيبه، والحالة هذه، من إعادة ترتيب كاتيون أولي، إنما من عكوسية نزع الماء. (انظر المسألة 8.9).

نرى مرة أخرى الدور الحيوي الذي تلعبه برتنة الزمرة OH– في نزع الماء: تحويل الزمرة الضعيفة جداً إلى زمرة مغادرة جيدة جداً. ففي تفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين (الفقرة 13.6) فإن هذا التعديل يجعل تفاعل الاستبدال النوكليوفيلي ممكناً، وبالتالي يصبح الحذف ممكناً.

يتفاعل الكحول المبرتن في نزع الماء وفي معظم الحالات عبر مسار الكربوكاتيونات كما في E1، ومن ناحية ثانية، فإن معظم هاليدات الألكيل تحدث وفق E2 ونواجه نفس حالة الاستبدال النوكليوفيلي (الفقرة 13.6) وجوهرياً يعطى التفسير نفسه هنا أيضاً. ولحدوث تفاعل نزع الماء فإن على الكحول أن يبرتن، لذلك يتطلب ذلك استعمال وسط حمضي. وفي تفاعل الحذف E2 نحتاج إلى استخدام وسط قلوي قوي للهجوم على الركيزة دون انتظار هذه الركيزة لتتفارق إلى كربوكاتيونات. ولكن بالطبع يكون وجود أساس قوي ووسط حمضي غير منسجمين: لأن أي أساس أكثر قلوية من الكحول نفسه سوف يصبح مبرتناً على حساب الكحول. وعندئذ يجبر الكحول أن يأخذ هذا الدور عند غياب الأساس القوي، ويحدث نزع الماء، عادة، بوساطة تشكل الكربوكاتيون. ولما كانت الكحولات هي الأسلاف المألوفة لهاليدات الألكيل والسلفونات، لذلك تكون كل تفاعلات الحذف في هذا الفصل توضح الأمر ذاته: تحويل الزمرة OH– إلى زمرة مغادرة أفضل. ويحقق ذلك التحويل إلى هاليدات ألكيل أو إلى سلفونات، وكذلك تفعل البرتنة. وتكون أبسط، ولكنها تتطلب ثمناً، فنحن مقيدون في اختيارنا للكاشف المفتاحي، الأساس.

مسائل

1. أعط الصيغ البنيوية لـ:

(أ) 3، 6–ثنائي متيل–1–الأوكتان

(ب) 3–كلورو البروبن

(جـ) 2،4،4–ثلاثي متيل–2–البنتن

(د) مفروق–3، 4–ثنائي متيل–3–الهكسن

(هـ) (Z)–3–كلورو–4–متيل–3–الهكسن

(و) (E)–1–ديتريو–2–كلورو البروبن

(ز) (R)–3–برومو–1–البوتن

(ح) (S)–مفروق–4–متيل–2–الهكسن

2. ارسم الصيغ البنيوية وأعطي تسمية IUPA لـ:

(أ) إيزو البوتيلين

(ب) *cis*–$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$

(جـ) $(CH_3)CCH{=}CH_2$

(د) *trans*–$(CH3)_2CHCH{=}CHCH(CH_3)_2$

(هـ) $(CH_3)_2CHCH_2CH{=}C(CH_3)_2$

(و) $(CH_3CH_2)_2\ C = CH_2$

3. بين أي المركبات التالية تبدي تماكباً (مقرون–مفروق) هندسياً، ارسم البنى التماكبية وحدد أيها Z وأيها E.

(أ) 1–البوتن

(ب) 2–البوتن

(جـ) 1،1–ثنائي كلورو الإيتن

(د) 1،2–ثنائي كلورو الإيتن

(هـ) 2–متيل–2–البوتن

(و) 1–البنتن

(ز) 2–البنتن

(ح) 1–كلورو البروبن

(ط) 1–كلورو–2–متيل–2–البوتن

(ي) 4–ايتل–3–متيل–3–الهكسن

(ك) 2،4–هكساديئن ($CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_3$)

4. في أي من التالي سوف يختلف 3-الهكسن عن مفروق-3-الهكسن.

(أ) نقطة الغليان
(ب) نقطة الانصهار
(جـ) امتزازه على الألومينا
(د) طيف IR (تحت الأحمر)
(هـ) عزم ثنائي القطب
(و) قرينة الانكسار
(ز) سرعة الهدرجة
(ح) منتج الهدرجة
(ط) الذوبان في الكحول الإتيلي
(ي) الكثافة
(ك) زمن الاحتباس في الكروماتوغرافيا الغازية
(ل) أي واحدة من النقاط أعلاه تبرهن وبشكل واضح تشكيل كل مماكب؟

5. اكتب المعادلات المتوازنة في تحضير البروبيلين من:

(أ) $CH_3CH_2CH_2OH$ (كحول نظامي البروبيل)
(ب) $CH_3CHOHCH_3$ (كحول إيزو البروبيل)
(جـ) كلوريد إيزوبروبيل
(د) توسيلات نظامي البروبيل (استخدم Ts من أجل توسيل)
(هـ) 1،2-ثنائي برومو البروبان
(و) الألكين، $CH_3C{\equiv}CH$

6. أعطي بنية المنتجات المتوقعة من نزع هاليد الهيدروجين لـ:

(أ) 1-برومو الهكسان
(ب) 2-برومو الهكسان
(جـ) 1-برومو-2-متيل البنتان
(د) 2-برومو-2-متيل البنتان
(هـ) 3-برومو-2-متيل البنتان
(و) 4-برومو-2-متيل البنتان
(ز) 1-برومو-4-متيل البنتان
(ح) 3-برومو-2،3-ثنائي متيل البنتان

7. في أي من الحالات في المسألة 6 يمكن أن يتشكل أكثر من منتج وحيد، توقع المنتج الرئيس.

8. أي كحول في كل زوجين تتوقع أن يكون أكثر سهولة في نزع الماء؟

(أ) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ أو $CH_3CH_2CH_2CHOHCH_3$
(ب) $(CH_3)_2\,C(OH)\,CH_2\,CH_3$ أو $(CH_3)_2\,CHCHOHCH_3$
(جـ) $(CH_3)_2\,CHC(OH)(CH_3)_2$ أو $(CH_3)_2\,CHCH(CH_3)CH_2OH$

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تسلسل تفاعليتها تجاه نزع هاليد الهيدروجين بأساس قوي.

(أ) 2-برومو-2-متيل البوتان، 1-برومو البنتان، 2-برومو البنتان، 3-برومو البنتان.
(ب) 1-برومو-3-متيل البوتان-2-برومو-2-متيل البوتان، 3-برومو-2-متيل البوتان.
(جـ) 1-برومو البوتان، 1-برومو-2،2-ثنائي متيل البروبان، 1-برومو-2-متيل البوتان، 1-برومو-3-متيل البوتان.

10. عند تسخين كحول نيو البنتيل، $(CH_3)_3CCH_2OH$ مع حمض يتحول ببطء إلى مزيج 15:85 من ألكنين صيغتهما C_5H_{10}. ما هي هذه الألكنات، وكيف تتشكل؟ وأيها تعتقد المنتج الرئيس، ولماذا؟

11. عند المعالجة بأساس قوي، تخضع أيونات الأمونيوم الرابعية، R_4N^+، إلى حذف فمثلاً:

$$\underset{\underset{+N(CH_3)_3}{|}}{CH_3CHCH_3} + OH^- \xrightarrow{\text{heat}} CH_3CH{=}CH_2 + (CH_3)_3N + H_2O$$

أيون إيزو بروبيل ثلاثي متيل الأمونيوم — البروبيلين — ثلاثي متيل الأمين

لا تخضع إلى الحذف أيونـات الأمونيـوم الموافقـة RNH_3^+، علـى الرغـم مـن أن أساسـية NH_3 لا تختلـف كثيراً عـن $(CH_3)_3N$ كيف تفسر هذا الاختلاف في السلوك؟

12. عندما نعالج 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن مع كلوريد الهيدروجين نحصل علـى مزيـج مـن 3-كلـور-2،2-ثنـائي متيـل البوتان و2-كلورو-2،3-ثنائي متيل البوتان. ماذا يوحي لك تشكل المنتج الثاني؟ اقترح آلية مناسبة لهـذا التفـاعل الـذي يعد مثالاً للإضافة الالكتروفيلية، من أهم أصناف التفاعلات التي تخضع لها الألكنات. تأكد مـن أجـابتك مـن الفقرتيـن 9.9 - 10.9.

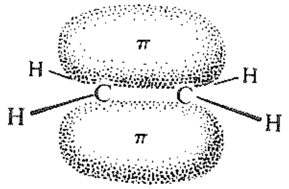
13. أوضح كل الخطوات في اصطناع مخبري ممكن لكل من المركبات التالية من الكحولات التي تحوي أربـع ذرات كربون أو أقل. (استعرض التعليمات العامة الواردة في نهاية مسائل الفصل 6).

(أ) إيزو البوتيلين

(ب) 1-البوتن

(جـ) ثالثي البوتيل نظامي البروبيل إيتر

(د) ثانوي البوتيل إيزوالبوتيل إيتر



9

الألكنات II. تفاعلات الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون

Alkenes II. Reactions of the Carbon-Carbon Double Bond

الإضافة الالكتروفيلية وإضافة الجذر الحر

Electrophilic and Free-Radical Addition

1.9 تفاعلات الألكنات Reactions of alkenes

ذكرنا أن الصفة المميزة لبنية الألكن هي الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. فهي إذاً الزمرة الوظيفية في الألكنات، وبما أنها زمرة وظيفية فهي تحدد التفاعلات المميزة التي تقوم بها الألكنات.

تكون هذه التفاعلات على نوعين: (أ) أولاً، تلك التي تحدث عند الرابطة المزدوجة نفسها، وبهذا الفعل، تنكسر الرابطة المزدوجة. وسوف ندرس هذه التفاعلات في الفصل الحالي.

(ب) ثانياً، هنالك تفاعلات لا تحدث على الرابطة المزدوجة، ولكن عند بعض المواقع التي لها علاقة خاصة بالرابطة المزدوجة. ظاهرياً لا تستخدم الرابطة المزدوجة،تبقى سليمة في المنتج، مع ذلك فهي تلعب ـ بشكل خفي ـ دوراً في التفاعل: فهي تحدد مدى سرعة التفاعل الحاصل، وآليته، وإمكانية حدوثه أو عدمها. وسوف ندرس هذا النوع من التفاعلات في الفصل 11.

2.9 التفاعلات عند الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. الإضافة

Reactions at the carbon-carbon double bond. Addition

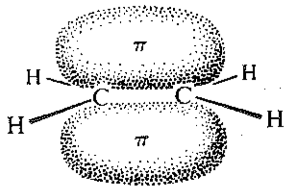
ما هو نوع التفاعلات التي نتوقعها من الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون؟ تتألف الرابطة المزدوجة من رابطة σ قوية ورابطة π ضعيفة، لذلك، يمكننا توقع أن التفاعل سيتضمن كسر هذه الرابطة الضعيفة. هذا التوقع صحيح: تكون التفاعلات المعتادة للرابطة المزدوجة من النوع الذي تكسر فيه الرابطة π وتتشكل رابطتا σ قويتان مكانها.

الإضافة

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + YZ \longrightarrow -\underset{Y}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{Z}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

يدعى التفاعل الذي يتحد فيه جزيئان ليعطيا منتجاً وحيد الجزيء **تفاعل الإضافة**. يضاف الكاشف ببساطة إلى الركيزة، بخلاف تفاعل الاستبدال الذي يستبدل فيه جزء من الكاشف بجزء من الركيزة. من الضروري أن تكون تفاعلات الإضافة محدودة في مركبات تحتوي على ذرات تشترك بأكثر من شفع من الالكترونات، وهذا يعني، مركبات تحتوي على ذرات متعددة الارتباط. وبشكل مبدئي، فإن الإضافة عكس الحذف؛ حيث يولد الحذف رابطة متعددة، في حين أن الإضافة تحطمها.

ما هو نوع الكاشف الذي نتوقع أن يضاف إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون؟ في بنيتنا للرابطة هنالك سحابة من الالكترونات π أعلى وأسفل مستوي الذرات (انظر الشكل 1.9). تكون الالكترونات π أقل استخداماً من الالكترونات σ في ربط نوى الكربون معاً، وبالنتيجة تكون هي نفسها أقل ارتباطاً. تكون الالكترونات π المرتبطة بشكل رخو متوافرة خصيصاً لكاشف يبحث عن الالكترونات.



الشكل 1.9 : الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون:
تكون الرابطة π مصدراً للالكترونات.

بعدئذ ليس من المستغرب أن تصلح الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في كثير من التفاعلات للقيام بدور **مصدر الالكترونات**: وهذا يعني أنها تقوم بمهمة **الأساس**. والمركبات التي تتفاعل معها هي تلك التي تتصف بنقص في الالكترونات، أي أنها حموض. تدعى هذه الكواشف الحمضية التي تبحث عن شفع من الالكترونات **كواشف الكتروفيلية** (من اليونانية: محب للالكترون). ويكون التفاعل النموذجي للألكن هو **الإضافة الالكتروفيلية**، أو بكلمة أخرى إضافة الكواشف الحمضية.

وتبحث كواشف من نوع آخر هي الجذور الحرة عن الكترونات أيضاً، وبالأحرى تبحث عن الكترون. وهكذا نجد أن الألكنات تخضع أيضاً إلى **إضافة الجذر الحر**.

تحتوي معظم الألكنات ليس فقط على الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون ولكن أيضاً على زمر ألكيلية الأساس في بنية الألكان. على كل حال، بالإضافة إلى تفاعلات الإضافة التي تميز الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون، فإن الألكنات يمكن أن تخضع إلى تفاعلات استبدال الجذر الحر المميزة للألكانات. سنلخص أدناه معظم أهم تفاعلات الإضافة والاستبدال هذه، وسوف نناقش ذلك بالتفصيل في الفقرات اللاحقة في هذا الفصل والفصول القادمة.

هناك كواشف يمكن أن تضاف إما على شكل حموض أو جذور حرة، وتكون النتائج مختلفة وملفتة للنظر، توجد كواشف قادرة على الإضافة إلى الرابطة المزدوجة، وكذلك تسبب الاستبدال. سوف نرى كيف يمكن باختيارنا للشروط أن نقود هذه الكواشف إلى مسار تفاعل معين ـ إضافة أو استبدال نوكليوفيلي أو جذر حر ـ نرغب في اتباعه.

تعدل زمر الألكيل المرتبطة إلى ذرات كربون الرابطة المزدوجة سن تفاعلات الرابطة المزدوجة، كما أن الرابطة المزدوجة تعدل من تفاعلات الزمر الألكيلية. وسوف نرى هذه التعديلات، وإذا كان ممكناً سنرى كيف تفسر.

سوف نتابع في الفصول 10 و 29 الكيمياء الفراغية لتفاعلات الإضافة هذه، ولسبب علمي هو معرفة احتمال ما نحصل عليه في اصطناع ما، ولمعرفة كيفية حدوث هذه التفاعلات.

تفاعلات الألكنات

تفاعلات الإضافة

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + YZ \longrightarrow -\underset{Y}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{Z}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

1. إضافة الهيدروجين. الهدرجة الحفزية. نوقشت في الفقرات 3.9 و 5.29 - 7.29.

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H_2 \xrightarrow{\text{Pt, Pd, أو Ni}} -\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-$$

مثال:

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3CH_2CH_3$$

بروبن (F (بروبيلين) ؛) — 1e بروبان

2. إضافة الهالوجينات. نوقشت في الفقرات 12.9 - 13.9 و 2.10 - 3.10.

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + X_2 \longrightarrow -\underset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \qquad X_2 = Cl_2, Br_2$$

مثال:

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{\text{في } CCl_4 \text{ } Br_2} CH_3CHBrCH_2Br$$

بروبن (بروبيلين) — 1،2–ثنائي برومو البروبان (بروميد البروبيلين)

3. إضافة هاليدات الهيدروجين. نوقشت في الفقرات 5.9 - 6.9 و 21.9 - 22.9.

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + HX \longrightarrow -\underset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}- \qquad HX = HCl, HBr, HI$$

أمثلة:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HI} CH_3CHICH_3$$

بروبن — 2-يودو البروبان (يوديد إيزو البروبيل)

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr}$$

$$\xrightarrow{\text{غياب البيروكسيدات}} CH_3CHBrCH_3$$

2-برومو البروبان (بروميد إيزو البروبيل) — إضافة ماركوفنيكوف

$$\xrightarrow{\text{بيروكسيدات}} CH_3CH_2CH_2Br$$

1-برومو البروبان (بروميد نظامي البروبيل) — إضافة ضد ماركوفنيكوف

4. إضافة حمض الكبريت. نوقشت في الفقرة 7.9.

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- + H_2SO_4 \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OSO_3H}{\overset{|}{C}}-$$

مثال:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{\text{مركز}\ H_2SO_4} CH_3\underset{OSO_3H}{CH}CH_3$$

بروبان — سلفات إيزو البروبيل الهيدروجينية

5. إضافة الماء. الإماهة. نوقشت في الفقرة 8.9.

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- + HOH \xrightarrow{H^+} -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

مثال:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3\underset{OH}{CH}CH_3$$

بروبان — كحول إيزو البروبيل (2-البروبانول)

6. تشكل هالوهيدرين. نوقش في الفقرة 14.9.

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- + X_2 + H_2O \longrightarrow -\underset{X}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}- + HX \qquad X_2 = Cl_2, Br_2$$

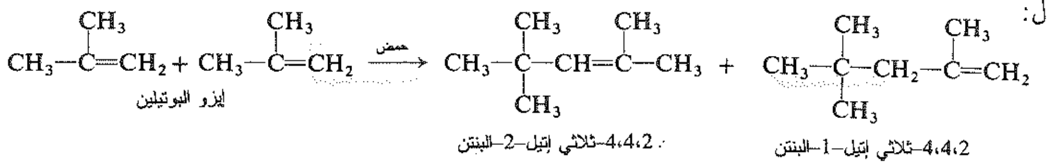
مثال:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\ H_2O} CH_3\underset{OH}{CH}-\underset{Cl}{CH_2}$$

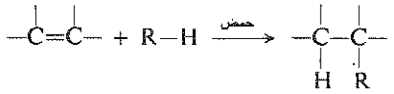
بروبيلين (بروبن) — كلورهيدرين البروبيلين (1-كلورو-2-البروبانول)

7. الديمرة. نوقشت في الفقرة 15.9.

مثال:

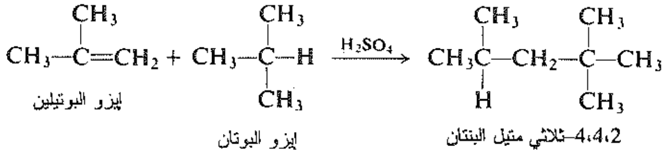


8. الألكلة. نوقشت في الفقرة 16.9.

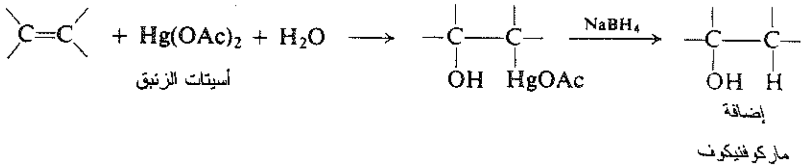


(16)

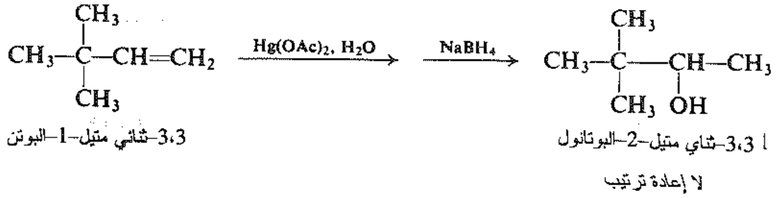
مثال:

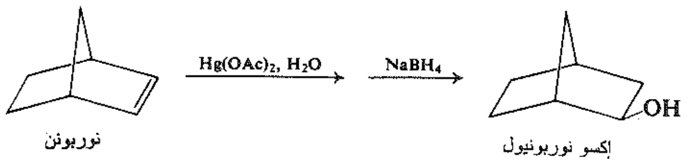


9. أوكسي الزأبقة ـ نزع الزأبقة. نوقش في الفقرة 17.9.

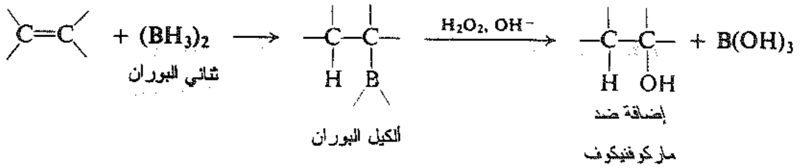


أمثلة:

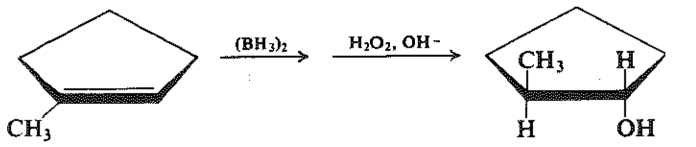




10. البوررة الهيدروجينية ـ الأكسدة. نوقشت في الفقرات 18.9 ـ 20.9.



أمثلة:



1-متيل حلقي البنتن — مفروق-2-متيل-1-حلقي البنتانول

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH{=}CH_2 \xrightarrow{(BH_3)_2} \xrightarrow{H_2O_2,\ OH^-} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_2OH$$

لاإعادة ترتيب

3،3-ثنائي متيل-1-البوتن — 3،3-ثنائي متيل-1-البوتانول

11. إضافة الجذور الحرة. نوقشت في الفقرتين 22.9 ـ 23.9.

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- \;+\; Y{-}Z \xrightarrow[\text{أو ضوء}]{\text{بيروكسيدات}} -\underset{Y}{\overset{|}{C}}-\underset{Z}{\overset{|}{C}}-$$

مثال:

$$n\text{-}C_6H_{13}CH{=}CH_2 \;+\; BrCCl_3 \xrightarrow{\text{بيروكسيدات}} n\text{-}C_6H_{13}\underset{Br}{CH}-CH_2-CCl_3$$

1-الأوكتن — برومو ثلاثي كلورو الميثان — 3-برومو-1،1،1-ثلاثي كلورو النونان

12. البلمرة. نوقشت في الفقرات 24.9، 24.11، 3.31 ـ 6.31.

13. إضافة الكاربنات. نوقشت في الفقرتين 16.13 ـ 17.13.

14. الإيبوأكسدة. نوقشت في الفقرة 20.13.

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- \;+\; C_6H_5CO_2OH \longrightarrow -\overset{|}{C}\underset{O}{\diagdown\!\diagup}\overset{|}{C}- \;+\; C_6H_5COOH$$

حمض بيروكسي البنزويك

15. الهدركسلة. تشكل الغليكول. نوقشت في الفقرتين 25.9 و 22.13.

$$-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}- \;+\; KMnO_4 \text{ أو } HCO_2OH \longrightarrow -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

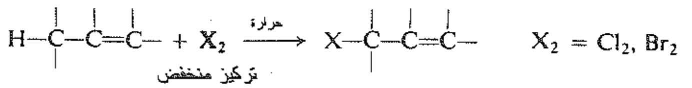
مثال:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4 \text{ or } HCO_2OH} CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

البروبيلين (البروبن) — 1،2-البروبان ديول

تفاعلات الاستبدال

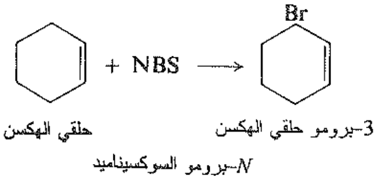
16. الهلجنة. الاستبدال الأللِيلي. نوقشت في الفقرات 1.11 - 4.11.



أمثلة:

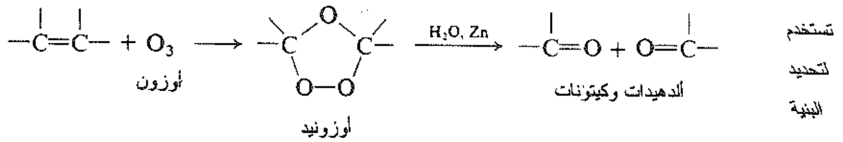
$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2,\ 600°س} Cl{-}CH_2CH{=}CH_2$$

البروبيلين (البروبن) — كلوريد الألليل (3-كلورو-1-البروبن)



تفاعلات التشطر

17. التحلل الأوزوني. نوقش في الفقرة 26.9.



أمثلة:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O,\ Zn} CH_3CH_2\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O + O{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}H$$

1-البيوتن

$$CH_3{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O,\ Zn} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O + O{=}\overset{H}{\overset{|}{C}}H$$

إيزو البوتيلين

■

3.9 الهدرجة. حرارة الهدرجة Hydrogenation. Heat of hydrogenation

لقد رأينا سابقاً أن الهدرجة هي من أهم الطرائق المفيدة في تحضير الألكانات (الفقرة 15.3). وهي ليست مقتصرة على اصطناع الألكانات، ولكنها طريقة عامة لتحويل الرابطة المزدوجة كربون - كربون إلى رابطة كربون – كربون أحادية في أي نوع من المركبات التي صادفناها. يمكننا باستخدام نفس الأجهزة، ونفس الحفاز، وتقريباً نفس الشروط، تحويل الألكن إلى ألكان، والكحول غير المشبع إلى كحول مشبع، أو الإستر غير المشبع إلى إستر مشبع. وبتغيير الحفاز والشروط، يمكننا إجراء هدرجة انتقائية على رابطة متعددة معينة دون الأخرى في نفس الجزيء، على

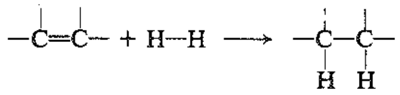
رابطة مزدوجة كربون ـ كربون، ولكن ليس على الرابطة المزدوجة كربون ـ أكسجين، أو على رابطة ثلاثية ولكن ليس على رابطة مزدوجة؛ أو حتى على رابطة مزدوجة كربون ـــ كربون واحدة ولكن ليس على الأخرى، كما سنرى. ويمكننا تحويل مركب غير مشبع غير فعال ضوئياً إلى منتج فعال ضوئياً!

تكون الهدرجة عموماً على نوعين (أ) لامتجانسة (طوران) و(ب) متجانسة (طور واحد). يقوم الحفاز في كلا الحالتين بإضافة جزيء هيدروجين H_2 إلى الرابطة المزدوجة.

تعد **الهدرجة اللامتجانسة heterogeneous hydrogenation** الطريقة التقليدية الأوسع استخداماً. يكون الحفاز معدناً مجزّأً إلى أجزاء دقيقة وعادة من البلاتين أو البلاديوم أو النيكل. يخض محلول من الألكن في ضغط منخفض من غاز الهيدروجين وبوجود كمية صغيرة من الحفاز، يحدث التفاعل بسرعة وبلطف، وعندما ينتهي، يرشح المنتج المشبع ببساطة لفصله عن الحفاز غير الذواب.

تقدم **الهدرجة المتجانسة homogeneous hydrogenation** الأحدث كثيراً مرونة ليست ممكنة في الحفازات القديمة. تجري الهدرجة عن طريق تطوير الحفازات بانتقائية لم يسبق لها مثيل. تكون الحفازات في هذه الحالة معقدات عضوية للمعادن الانتقالية مثل الروديوم والإيريديوم: على سبيل المثال **حفاز ولكنسن** (الفقرة 5.29)، وهذه الحفازات ذوابة في المذيبات العضوية، وتحدث الهدرجة في طور واحد هو المحلول. والصعوبة التي تصادف في هذه الطريقة تكمن بفصل الحفاز عن المنتج بعد انتهاء التفاعل. على كل حال، يجري العمل على تطوير هذه الطريقة لحل هذه المشكلة: يرتبط الحفاز ـ كيميائياً ـ مع بوليمر صلب ذواب (جزيء ضخم) وبالتالي يسهل الترشيح في نهاية التفاعل. وهكذا تصبح الهدرجة المتجانسة غير متجانسة، مع بقاء على ما يبدو نفس طراز التأثير. سوف نناقش في الفصل 29 هذه الحفازات مع بعض التفصيل: بنيتها، كيف تعمل، وخصوصاً كيف تسمح بالتحكم في الكيمياء الفراغية لتفاعل الهدرجة وتفاعلات أخرى كثيرة.

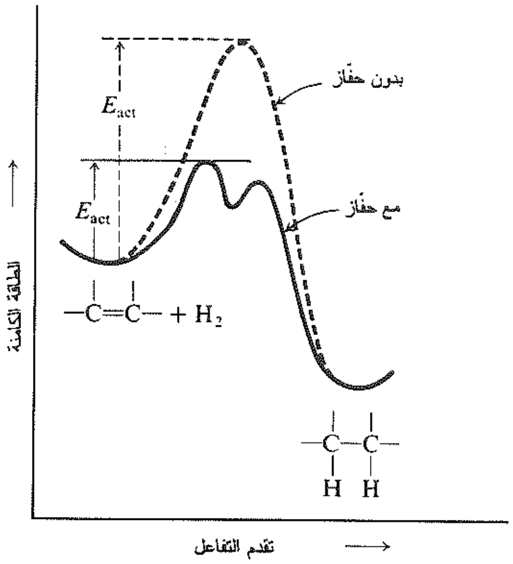
بما أن التفاعل كمي عموماً، وبما أنه يمكن تقدير حجم الهيدروجين المستهلك بسهولة، لذلك فمن المألوف أن يستخدم تفاعل الهدرجة وسيلة تحليلية. على سبيل المثال، يمكن أن يكشف لنا عن عدد الروابط المزدوجة في مركب ما.



حرارة الهدرجة = ΔH

يكون تفاعل الهدرجة ناشراً للحرارة. تتشكل رابطتا σ (C–H) وتكونان معاً أقوى من الرابطة σ (H–H) والرابطة π المنكسرة. تدعى كمية الحرارة المنطلقة عندما يهدرج مول واحد من مركب غير مشبع **حرارة الهدرجة**، وهي ببساطة ΔH التفاعل، ولكن الإشارة السالبة غير متضمنة. تكون حرارة الهدرجة في كل ألكن قريبة من القيمة 30 كيلو حريرة لكل رابطة مزدوجة في المركب (انظر الجدول 1.9).

حتى وعلى الرغم من أن تفاعل الهدرجة ناشر للحرارة، فهو يحدث بسرعة مهملة عند غياب الحفاز، حتى في درجات حرارة مرتفعة. ولذلك، يجب أن يمتلك التفاعل غير المحفز طاقة تنشيط كبيرة جداً. ويكون فعل الحفاز في تخفيض طاقة التنشيط (E_{act}) لكي يمكن للتفاعل أن يتقدم بسرعة في درجة حرارة الغرفة. وكما هو معروف لا يؤثر الحفاز في تغير الطاقة الكلية للتفاعل، وببساطة يخفض من قمة الطاقة بين المتفاعلات والمنتجات (انظر الشكل 2.9).



الشكل 2.9 : تغير الطاقة الكامنة خلال تقدم التفاعل: تأثير الحفاز.

الجدول 1.9 : حرارات هدرجة الألكنات

الألكن	حرارة الهدرجة كيلو حريرة/مول
الإيتيلين	32.8
البروبيلن	30.1
1-البوتن	30.3
1-البنتن	30.1
1-الهبتن	30.1
3-متيل-1-البوتن	30.3
3،3-ثنائي متيل-1-البوتن	30.3
4،4-ثنائي متيل-1-البنتن	29.5
مقرون-2-البوتن	28.6
مفروق-2-البوتن	27.6
إيزو البوتيلين	28.4
مقرون-2-البنتن	28.6
مفروق-2-البنتن	27.6
2-متيل-1-البوتن	28.5
2،3-ثنائي متيل-1-البوتن	28.0
2-متيل-2-البوتن	26.9
2،3-ثنائي متيل-2-البوتن	26.6

يخفض الحفاز الـ E_{act} ويسمح للتفاعل بالحدوث وفق طريقة مختلفة، يعني، وفق آلية مختلفة. في هذه الحالة، تمتص المتفاعلات على سطح هائل لأجزاء المعدن الصلب الدقيقة، أو ترتبط مبدئياً إلى أيونات المعدن المذابة. ويختلف التفاعل تحت هذه الشروط كثيراً عن التفاعل الذي يمكن أن يحدث وفق طريقة أخرى. ويعتقد، على سبيل

المثال، أن سطح الحفاز الصلب يكسر الرابطة π في الألكن قبل التفاعل مع الهيدروجين. ويكسر أيون المعقد المعدني في الهدرجة المتجانسة الرابطة هيدروجين - هيدروجين وينقل الهيدروجينات إلى الرابطة المزدوجة واحداً تلو الآخر.

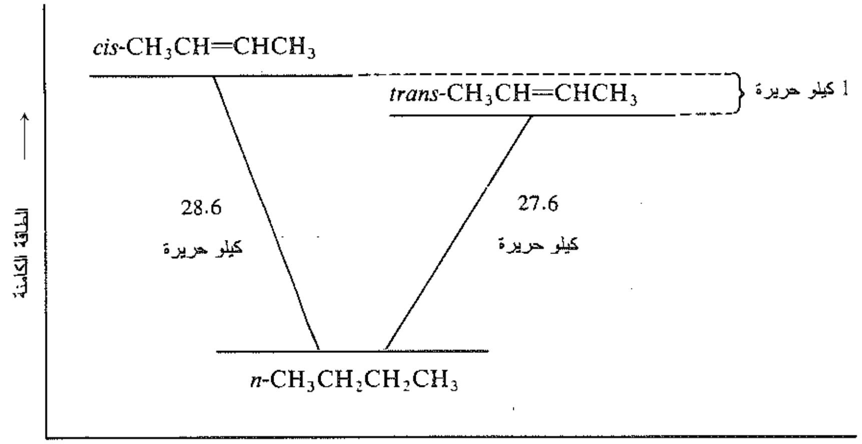
وكما نرى فإن تخفيض قمة الطاقة، تنقص طاقة تنشيط التفاعل المعاكس أيضاً، وبالتالي تزيد من سرعة نزع الهيدروجين. لذلك، يمكن أن نتوقع أن الحفازات الصلبة البلاتين، البلاديوم والنيكل في شروط مناسبة تصلح أيضاً كحفازات لنزع الهيدروجين. وبالتأكيد فإن الأمر هو كذلك. ونحن ندرك بالطبع أنه على الرغم من أن الحفاز يسرع التفاعل ولكنه لا يزيح موضع التوازن، ويعود ذلك بالطبع إلى زيادة سرعة كل من التفاعلين المباشر والعكسي.

تكون إضافة الكواشف الأخرى إلى الرابطة المزدوجة، عموماً، مثل الهدرجة، ناشرة للحرارة. وتكون الطاقة المصروفة عند كسر الروابط Y–Z و π على الأغلب دائماً أقل من المتحررة من تشكل الروابط C–Y و C–Z.

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + Y-Z \longrightarrow -\underset{Y}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{Z}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}- + \text{حرارة}$$

4.9 حرارة الهدرجة واستقرار الألكنات Heat of hydrogenation and stability of alkenes

تعطينا حرارة الهدرجة غالباً معلومات قيمة عن الاستقرار النسبي للمركبات غير المشبعة. فمثلاً، من مماكبي 2–البوتن، يملك المماكب المقرون حرارة هدرجة قدرها 28.6 كيلو حريرة، والمماكب المفروق 27.6 كيلو حريرة. يستهلك كلا التفاعلين جزيئاً واحداً من الهيدروجين ويعطي نفس المنتج، نظامي البوتان. لذلك يطلق المماكب المفروق طاقة أقل بمقدار كيلو حريرة واحد من المركب المقرون. وهذا يعني أنه يحتوي على طاقة أقل بمقدار 1 كيلو حريرة. وبتعبير آخر فإن المماكب المفروق أكثر استقراراً بمقدار 1 كيلو حريرة من المماكب المقرون (انظر الشكل 3.9).



الشكل 3.9 : حرارة الهدرجة والاستقرار: مقرون– ومفروق–2–البوتن

وبطريقة مشابهة يجب أن يكون مفروق–2–البنتن (حرارة الهدرجة = 27.6 كيلو حريرة) أكثر استقراراً بمقدار 1 كيلو حريرة من مقرون–2–البنتن (حرارة الهدرجة = 28.6 كيلو حريرة).

وفي الإيتيلينات ثنائية الألكيل البسيطة، يكون المماكب المفروق عادة هو الأكثر استقراراً. يتمركز المتبادلان الكبيران بشكل متباعد أكبر من المماكب المقرون، أقل اكتظاظاً، أو أقل إجهاداً لقوى فاندرفالس (الفقرة 6.8).

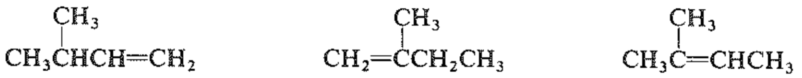
تظهر حرارة الهدرجة أن استقرار الألكن يعتمد أيضاً على موضع الرابطة المزدوجة. وتعد الأمثلة التالية نموذجية:

$CH_3CH_2CH{=}CH_2$ — 30.3 كيلو حريرة

$CH_3CH{=}CHCH_3$ — مقرون 28.6؛ مفروق 27.6

$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$ — 30.1 كيلو حريرة

$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$ — مقرون 28.6؛ مفروق 27.6



30.3 كيلو حريرة | 28.5 | 26.9

تعطي كل مجموعة من الألكنات المتماكبة نفس الألكان. ولذلك تكون الفروق في حرارة الهدرجة منتجة عن الفروق في الاستقرار. وفي كل حالة **كلما كان عدد زمر الألكيل المرتبطة إلى ذرات كربون الرابطة المزدوجة أكبر كان الألكن أكثر استقراراً.**

استقرار الألكنات

$$R_2C{=}CR_2 > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CH_2,\ RCH{=}CHR > RCH{=}CH_2 > CH_2{=}CH_2$$

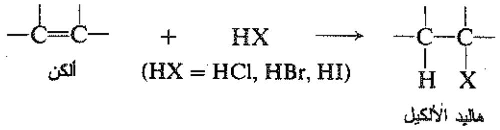
لقد رأينا للتو الدور الهام الذي يلعبه استقرار الألكنات على توجيه وتفاعلية تفاعلات الحذف.

مسألة 1.9 (أ) اكتب المعادلة المتوازنة لاحتراق 1-البوتن (ب) كيف تقارن هذه المعادلة مع المعادلة الموافقة لاحتراق مقرون-2-البوتن؟ ولمفروق-2-البوتن؟ (جـ) قيست حرارة الاحتراق التالية للبوتنات الثلاثة: 648.1، 647.1، 649.8 كيلو حريرة. أي حرارة احتراق تعتقد أنها تنطبق على كل بوتن؟ (د) بيّن أي القيم التالية توافق حرارة احتراق 1-البنتن ومقرون ومفروق-2-البنتن: 804.3، 806.9، 805.3 كيلو حريرة.

5.9 إضافة هاليدات الهيدروجين. قاعدة ماركوفنيكوف. التفاعلات الانتقائية الجهة

Addition of hydrogen halides. Markovinkov's rule. Regioselective reactions

يتحول الألكن باستخدام كلوريد الهيدروجين أو بروميد الهيدروجين، أو يوديد الهيدروجين إلى هاليد الألكيل الموافق.



يجري التفاعل في معظم الأحيان بإمرار غاز هاليد الهيدروجين الجاف مباشرة إلى الألكن. تستخدم في بعض الأحيان مذيبات متوسطة القطبية، مثل حمض الأسيتيك، الذي يذيب كلاً من هاليد الألكيل القطبي والألكن اللاقطبي.

لا تستخدم بصورة عامة المحاليل المائية لهاليدات الهيدروجين، ويعود ذلك جزئياً إلى تجنب إضافة المـاء إلى الألكـن (الفقرة 8.9).

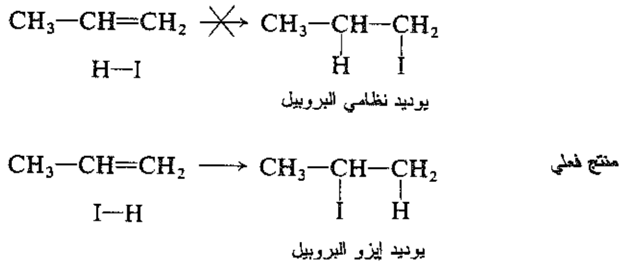
مسألة 2.9 (أ) ما هو الحمض الذي يوجد في محلول مائي من HBr؟ في HBr الجـاف؟ (ب) أي الحمضين هو الحمض الأقوى؟ (جـ) أي منهما هو الأفضل لنقل أيون هيدروجين إلى الألكن؟

في هذه الطريقة، يتحول الإيتيلين إلى هاليد الإتيل الذي يرتبط الهيدروجين فيه إلى أحد كربونـي الرابطـة المزدوجـة والهاليد إلى ذرة الكربون الأخرى.

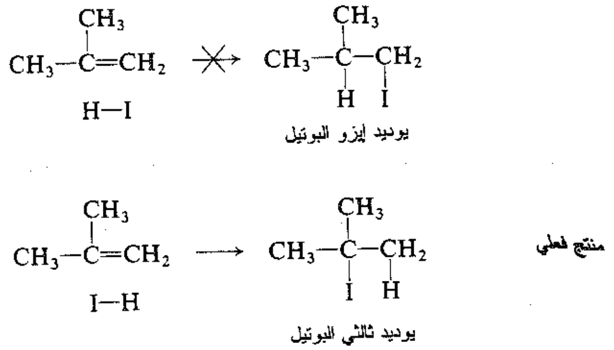
$$CH_2{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3CH_2I$$

الإيتيلين   يوديد الإتيل

يستطيع البروبيلن أن يعطي أياً من المنتجين، هـاليد نظـامي البـروبيل أو هـاليد إيـزو البـروبيل، اعتمـاداً علـى توجيـه الإضافة، وهذا يعني أن الأمر يعتمد على ذرات الكربون التي ترتبـط معهـا ذرات الهيدروجيـن وذرات الهـالوجين. وفـي الواقع لا يتشكل سوى هاليد إيزو البروبيل.



وبنفس الطريقة، يستطيع الإيزوبوتيلن إعطاء أي من المنتجين، هـاليد إيـزو البوتيـل أو هـاليد ثـالثي البوتيـل. وتوجـه الإضافة هنا بحيث يتشكل هاليد ثالثي البوتيل فقط.



لذلك، عند إضافة كاشف YZ إلى الألكن، فإن التوجيه يعتمد على أي من كربوني الرابطة المزدوجة يقبل Y وأيهـا يقبل Z.

عند فحص عدد كبير من الإضافات لاحظ الكيميائي الروسي فلاديمـير مـاركوفنيكوف (جامعـة كـازان)، أنـه عنـد تشكل منتجين متماكبين يكون أحدهما مسيطراً عادة. وقد أشار في العام 1869 إلى أن توجيه الإضافة يتبع طرازاً يمكن

تلخيصه بالتالي: عند إضافة حمض إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في ألكن، فإن هيدروجين الحمض يربط نفسه إلى الكربون الذي يحوي أصلاً عدداً أكبر من الهيدروجينات. ويعرف هذا التعبير باسم **قاعدة ماركوفنيكوف**، أي سيعطى كل شخص مما عنده أو «الناس كما لديهم يعطون».

لذلك، عند الإضافة إلى البروبيلين نرى أن الهيدروجن يذهب إلى الكربون الذي يحمل ذرتي هيدروجين مفضلاً عليه الكربون الذي يحمل ذرة واحدة. وفي الإضافة إلى الإيزوبوتيلين يذهب الهيدروجين إلى الكربون الذي يحمل الهيدروجين مفضلاً عليه الكربون الذي لا هيدروجين لديه.

وباستخدام قاعدة ماركوفنيكوف، يمكننا بشكل صحيح توقع المنتج الفعلي لكثير من التفاعلات. فمثلاً:

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3CH_2CHICH_3$$

1–البوتن — يوديد نظامي البوتيل (2–يودو البوتان)

$$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH_3 + HI \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3$$

2–متيل–2–البوتن — يوديد ثالثي البوتيل (2–يودو–2–متيل البوتان) (tane)

$$CH_3CH{=}CHCH_3 + HI \longrightarrow CH_3CHICH_2CH_3$$

2–البوتن — يوديد ثاني البوتيل (2–يودو البوتان)

$$CH_2{=}CHCl + HI \longrightarrow CH_3CHICl$$

كلوريد الفنيل (كلورو الإيثن) — 1–كلورو–1–يودو الإيثان :

$$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 + HI \longrightarrow CH_3CH_2CHICH_2CH_3 + CH_3CH_2CH_2CHICH_3$$

2–البنتن — 3–يودو البنتان — 2–يودو البنتان

في 2–البنتن تملك كل ذرة من ذرات كربون الرابطة المزدوجة هيدروجيناً واحداً. لذلك واعتماداً على القاعدة سنتوقع عدم سيطرة أي منتج. ونجد هنا من جديد أن التوقع صحيح عملياً، فنحصل فعلياً على مماكبين بكميات متساوية تقريباً.

لقد تضمنت الأمثلة إضافة يوديد الهيدروجين ويحصل على نتائج متشابهة تماماً عند إضافة كلوريد الهيدروجين وبروميد الهيدروجين، فيما عدا الشروط الخاصة المبينة في الفقرة التالية.

تدعى التفاعلات التي تعطي من وجهة نظر التوجيه بشكل كامل أو شبه كامل غالباً واحداً من عدة مماكبات محتملة أنها انتقائية الجهة (من اللاتينية regio وتلفظ: reejio).

مسألة 3.9 كان زايتسف في الواقع من أعطى القاعدة في توجيه الحذف (الفقرة 20.8) بقوله إنه لا يتشكل أي زمر ألكيل على الألكن، وعبر ماركوفنيكوف عن ذلك بدلالة عدد الهيدروجينات الموجودة على ذرات كربون الركيزة. اقترح تعبيراً كلامياً لقاعدة زايتسف الأصلية.

6.9 إضافة بروميد الهيدروجين. تأثير البيروكسيد

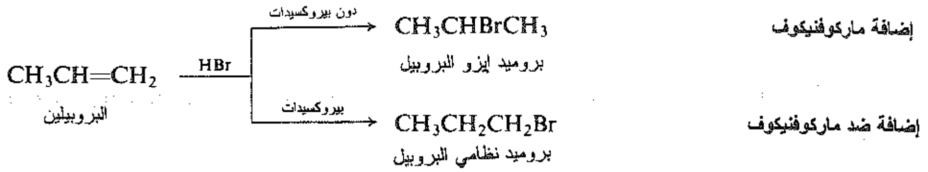
Addition of hydrogen bromide. Peroxide effect

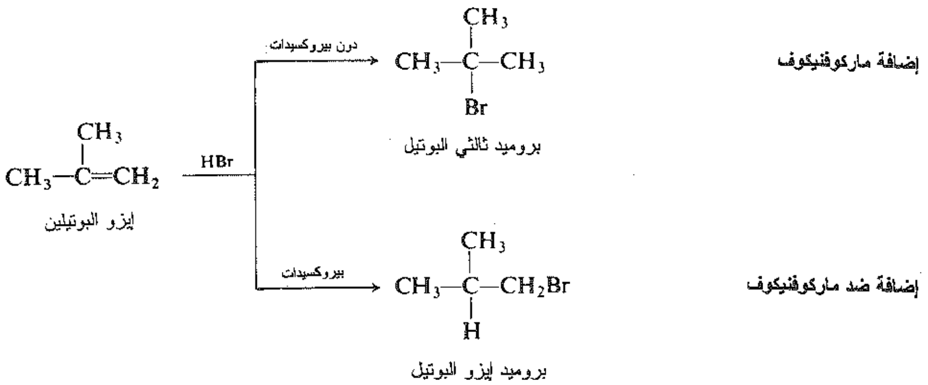
تتبع إضافة كلوريد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين إلى الألكنات قاعدة ماركوفنيكوف. وفيما يتعلق ببروميد الهيدروجين فإن الوضع كان مشوشاً إلى حد بعيد حتى العام 1933. لقد أفاد بعض الباحثين بأن إضافة بروميد الهيدروجين إلى ألكن معين يعطي منتجاً يتوافق مع قاعدة ماركوفنيكوف. وأفاد آخرون أمراً مناقضاً لقاعدة ماركوفنيكوف. وقال آخرون بأنه يتشكل مزيج من منتجين. وأشارت تقارير أخرى مختلفة إلى اعتماد المنتج على وجود أو غياب الماء أو الضوء أو بعض الهاليدات المعدنية. وقال آخرون إن المنتج يعتمد على المذيب المستخدم وعلى طبيعة سطح وعاء التفاعل.

قام م. س. كراشيك و ف. ر. مايو في العام 1933 بوضع حد لهذا التشوش الكيميائي باكتشافهما أن اتجاه إضافة بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون يعتمد فقط على وجود أو غياب البيروكسيدات.

تحتوي البيروكسيدات العضوية على الوصلة ‎–O–O–‎ وتصادف عادة فقط بكميات صغيرة جداً، بمثابة شوائب تتشكل ببطء بفعل الأكسجين في كثير من المركبات العضوية. تُصنع بعض البيروكسيدات عن عمد وتستخدم كواشفَ. على سبيل المثال بيروكسيد ثالثي البوتيل أو بيروكسيد البنزيل $(C_6H_5COO)_2$.

لقد وجد كراشيك ومايو أن المرء إذا أبعد بحذر البيروكسيدات عن جملة التفاعل، أو إذا أضاف مثبطات معينة مثل الهيدروكينون أو ثنائي فنيل الأمين، فإن إضافة HBr إلى الألكنات تتبع قاعدة ماركوفنيكوف. ومن ناحية أخرى، إذا لم تبعد البيروكسيدات، أو إذا وضع المرء البيروكسيدات عن عمد في جملة التفاعل، فإن إضافة HBr إلى الألكنات تحصل بالاتجاه المعاكس تماماً لقاعدة ماركوفنيكوف.



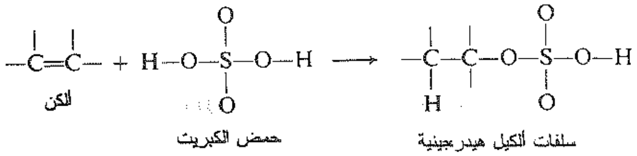


يعرف قلب اتجاه التفاعل الذي يسببه وجود البيروكسيدات باسم **تأثير البيروكسيد**. ومن بين التفاعلات التي ندرسها، تظهر تفاعلات إضافة بروميد الهيدرجين فقط تأثيراً للبيروكسيد. إن وجود أو غياب البيروكسيدات ليس له تأثير على اتجاه إضافة كلوريد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين أو حمض الكبريت أو الماء، إلخ.... كما سنرى

(الفقرتان 11.9 و 22.9) ويمكن تفسير كل من قاعدة ماركوفنيكوف وتأثير البيروكسيد بسهولة بطرق متوافقة تماماً مع الكيمياء التي تعلمناها حتى الآن.

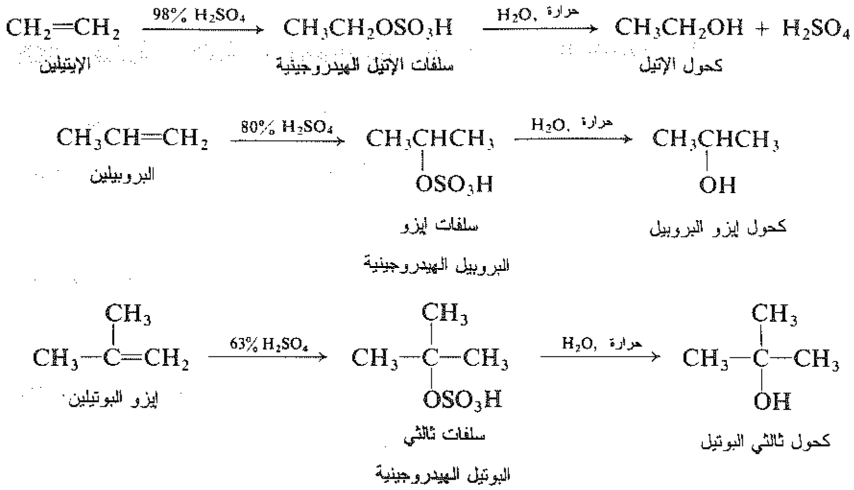
7.9 إضافة حمض الكبريت Addition of sulfuric acid

تتفاعل الألكنات مع حمض الكبريت المركز البارد لتشكل مركبات صيغتها العامة $ROSO_3H$ وتعرف باسم سلفات **ألكيل هيدروجينية**. تتشكل هذه المنتجات بإضافة الهيدروجين إلى كربون واحد من الرابطة المزدوجة وأيون البيسلفات إلى الآخر.



تكون هذه المركبات، مثل سلفونات الألكيل (الفقرة 14.6) إسترات لحمض الكبريت تماماً مثلما تكون سلفونات الألكيل إسترات لحمض السلفونيك.

يجري التفاعل ببساطة بخلط المتفاعلات: يقرقر الألكن الغازي في الحمض، ويحرك أو يخض الألكن السائل مع الحمض. بما أن سلفات الألكيل الهيدروجينية ذوابة في حمض الكبريت نحصل على سائل صافٍ. إن سلفات ألكيل هيدروجينية هي مواد صلبة ميوعة ومن الصعب فصلها. وكما تظهر الأمثلة الواردة أدناه، فإن مقدار تركيز حمض الكبريت المطلوب للتفاعل يعتمد على نوعية الألكن المستخدم، وسوف نناقش ذلك لاحقاً.



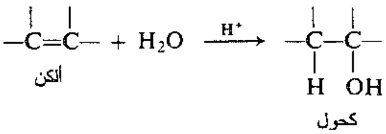
يمدد محلول حمض الكبريت الحاوي على سلفات ألكيل هيدروجينية بالماء ويسخن، حيث نحصل على كحول يحمل نفس زمرة الألكيل الموجودة في سلفات الألكيل الهيدروجينية الأساسي. يتشطر الإستر بالماء ليشكل الكحول وحمض الكبريت، ويقال إنه تحلمه. يعطي تسلسل هذه التفاعلات طريقاً للوصول إلى الكحولات، ولهذه الغاية تجري عموماً إضافة حمض الكبريت إلى الألكنات. وهي طريقة ممتازة لاصطناع الكحولات بكميات ضخمة، نظراً إلى إمكانة الحصول على الألكنات بسهولة بتكسير النفط. وكما تظهر الأمثلة، تتبع إضافة حمض الكبريت قاعدة ماركوفنيكوف. وبالتالي، لا يمكن الحصول على بعض الكحولات بهذه الطريقة. فمثلاً، يمكن صنع الكحول

إيزو البروبيل، ولكن ليس الكحول نظامي البروبيل، كذلك يمكن صنع الكحول ثالثي البوتيل، ولكن ليس الكحول إيزو البوتيل. يستفاد من حقيقة ان الألكنات تذوب في حمض الكبريت المركز والبارد لتشكل سلفات ألكيل هيدروجينية في تنقية أنواع أخرى من المركبات. فمثلاً، الألكانات أو هاليدات الألكيل التي لا تذوب في حمض الكبريت، يمكن أن تحرر من شوائب الألكنات بغسلها بحمض الكبريت. يقرقر الألكان الغازي ضمن عدة زجاجات تحوي حمض الكبريت ويخض الألكان السائل بحمض الكبريت في قمع فصل.

مسألة 4.9 (أ) إلى أي صنف من التفاعلات تنتمي حلمهة سلفات الألكيل الهيدروجينية. فسر ذلك. (ب) اقترح آلية أو آليات لحلمهة سلفات الإتيل الهيدروجينية. (جـ) لحلمهة سلفات ثالثي البوتيل الهيدروجينية.

8.9 إضافة الماء. الإماهة Addition of water. Hydration

يضاف الماء إلى الألكنات الأكثر تفاعلية بوجود الحموض لتعطي الكحولات. وبما أن هذه الإضافة تتبع قاعدة ماركوفنيكوف أيضاً، لذلك تكون الكحولات مشابهة للتي حصلنا عليها بالاصطناع وفق خطوتين والمشروحة آنفاً.

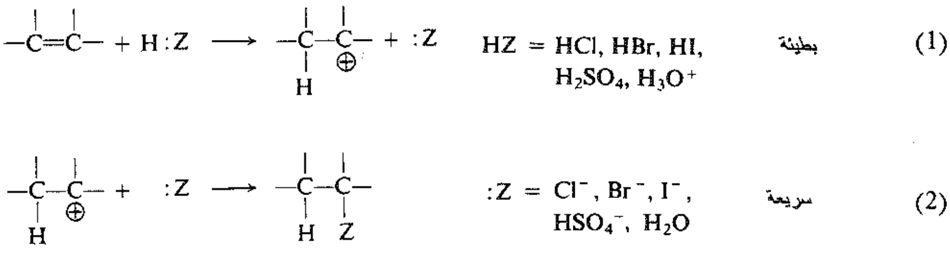


إن الإماهة المباشرة للألكنات أو عبر سلفات ألكيل هيدروجينية هي المصدر الصناعي العملي لهذه الكحولات، والتي يكون تشكلها متوافقاً مع قاعدة ماركوفنيكوف.

9.9 الإضافة الالكتروفيلية: الآلية Electrophilic addition: mechanism

قبل أن نشرع في دراسة التفاعلات الأخرى للألكنات، لنفحص آلية التفاعلات التي ناقشناها حتى الآن. وبعد أن نفعل ذلك، سوف نعود إلى دراستنا المنهجية لتفاعلات الألكن، مستعدين لفهمها بشكل أفضل بدلالة التفاعلات الواردة في البداية.

تتضمن إضافة الكاشف الحمضي HZ خطوتين:



إن الخطوة (1) هي نقل أيون الهيدروجين من Z: إلى الألكن لتشكيل الكربوكاتيون: نقل البروتون من أساس إلى آخر.

إضافة إلكتروفيلية

أما الخطوة (2) فهي اتحاد الكربوكاتيون مع الأساس Z:.

يمكن أن يكون الكاشف H:Z معتدلاً أو مشحوناً إيجابياً: مثلاً HCl أو H_3O^+. عندئذ، سوف يكون الأساس Z: مشحوناً سلباً أو معتدلاً، مثلاً: Cl^- أو H_2O.

لنرَ ما يحدث في الخطوة (1) مركزين اهتمامنا على HZ وعلى كربوني الرابطة المزدوجة للألكن. ينتقل الهيدروجين بصفته بروتوناً بدون الكتروناته التي يتركها خلفه على الأساس Z:. ولتشكيل رابطة مع الهيدروجين، يستخدم الكربون الالكترونات π التي تشارك فيها سابقاً مع الكربون الآخر. فيصبح الكربون الآخر ذا ستة الكترونات فقط، وبالتالي يصبح كربوناً معوزاً للالكترونات في الكربوكاتيون.

تكون الخطوة (1) بطيئة، وصعبة، وتتحكم سرعتها بشكل كبير وكامل في سرعة الإضافة الألكلية. تتضمن الخطوة هجوم كاشف حمضي يبحث عن الكترونات ـ أي الكاشف الالكترفيلي ـ وبالتالي يكون التفاعل مثالاً على **الإضافة الالكتروفيلية**. ليس من الضروري أن يكون الالكتروفيل اللازم لنقل البروتون حمض لوري ـ برونستد كما هو موضح هنا، ولكن، كما سنرى، يمكن أن يكون تقريباً أي نوع من أنواع الجزيئات المعوزة الكترونياً (حمض لويس).

ويمكن توضيح الآلية العامة بأمثلة معينة: إضافة كلوريد الهيدروجين:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H{:}\ddot{\underset{..}{Cl}}{:} \longrightarrow CH_3{-}\underset{\oplus}{C}H{-}CH_3 + {:}\ddot{\underset{..}{Cl}}{:}^- \quad (1)$$

$$CH_3{-}\underset{\oplus}{C}H{-}CH_3 + {:}\ddot{\underset{..}{Cl}}{:}^- \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H{-}CH_3 \quad (2)$$

وبإضافة حمض الكبريت:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H{:}OSO_3H \longrightarrow CH_3{-}\underset{\oplus}{C}H{-}CH_3 + {:}OSO_3H^- \quad (1)$$

$$CH_3{-}\underset{\oplus}{C}H{-}CH_3 + {:}OSO_3H^- \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OSO_3H}{|}}{C}H{-}CH_3 \quad (2)$$

وإضافة الماء:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H{:}OH_2^+ \rightleftharpoons CH_3{-}\underset{\oplus}{C}H{-}CH_3 + {:}OH_2 \quad (1)$$

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 + :OH_2 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\oplus OH_2}{CH}-CH_3 \quad (2أ)$$

$$CH_3-\underset{\oplus OH_2}{CH}-CH_3 + :OH_2 \rightleftharpoons CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3 + H:OH_2^+ \quad (2ب)$$

نلاحظ أن الكربوكاتيون يتحد مع الماء لا ليشكل الكحول، ولكن ليشكل الكحول المبرتن؛ وفي تفاعل لاحق، فإن هذا الكحول المبرتن يحرر أيون هيدروجين ويعطيه إلى أساس آخر ليشكل الكحول. وكما رأينا، فإن هذه التفاعلات المتتالية، تكون تماماً عكس ما يحدث عند نزع الماء من الكحولات (الفقرة 26.8). ففي نزع الماء ينزاح التوازن لمصلحة الألكن، وفي الأغلب يستخلص الألكن من مزيج التفاعل بالتقطير. أما في الإماهة فينزاح التوازن لمصلحة الكحول ويعود ذلك جزئياً إلى التراكيز العالية من الماء.

الآن، ما هو الدليل على هذه الآلية؟ يتضمن الدليل التالي:

(أ) تعتمد سرعة التفاعل على تركيز كل من الألكن والكاشف HZ.

(ب) يتطلب التفاعل كاشفاً حمضياً.

(جـ) يترافق التفاعل،و عندما تسمح البنية، بإعادات ترتيب.

بالإضافة إلى ذلك، فإن الآلية متوافقة مع:

(د) توجيه الإضافة.

(هـ) التفاعليات النسبية للألكنات.

لنفحص هذا الدليل:

أولاً، (أ) تعتمد سرعة التفاعل على تركيز كل من الألكن والكاشف HZ. هذه الحقيقة، طبعاً، متوافقة مع آلية تبدأ بالتفاعل بين هذين الكاشفين.

ثانياً، (ب) يتطلب التفاعل كاشفاً حمضياً. ووفقاً للآلية تكون الخطوة الأولى في كل هذه التفاعلات هي خطوة نقل البروتون إلى الألكن. يتوافق ذلك مع حقيقة أن كل الكواشف عدا الماء تعد حموضاً قوية في مفهوم لوري – برونستد، وهذا يعني أنه بإمكانها نقل البروتونات بسهولة. يتطلب الاستثناء الوحيد وهو الماء إضافة حمض قوي إلى التفاعل ليحدث. يعد الألكن أساساً ضعيفاً يقبل البروتونات فقط إلى درجة معينة من الحموض القوية.

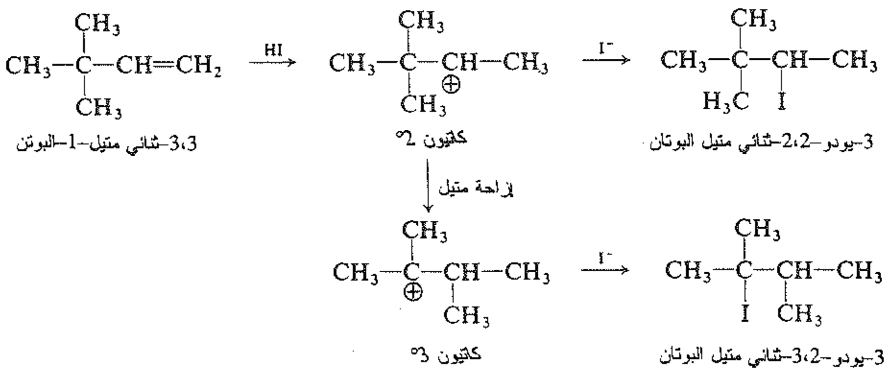
مسألة 5.9 وجد أن إضافة D_2O إلى 2–متيل–2–البوتن (بوجود D^+) (كما نتوقع)، يعطي الكحول $(CH_3)_2C(OD)CHDCH_3$. يصل التفاعل إلى منتصفه، يوقف ويفصل الألكن غير المستهلك. يظهر التحليل بمطياف الكتلة أن المنتج يكاد لا يحتوي على الديتريوم. ماذا يبين ذلك تحديداً بشأن الآلية؟

10.9 الإضافة الالكتروفيلية: إعادات الترتيب Electrophilic addition: rearrangements

عندما تسمح البنية، ثالثاً، (جـ) يترافق التفاعل بإعادات ترتيب. يحتوي المنتج أحياناً على زمرة Z مرتبطة إلى ذرة

من ذرات الكربون غير المشكلة للرابطة المزدوجة في الركيزة. وقد يكون للمنتج أحياناً هيكل كربوني يختلف عن هيكل الركيزة.

ويتبين أن هذه المنتجات غير المتوقعة يمكن تفسيرها بسهولة بوساطة إعادات ترتيب الكربوكاتيونات التي يفترض أنها مركبات متوسطة. تتبع إعادات الترتيب هذه تماماً نفس الطراز الذي نتوقعه من دراستنا للكربوكاتيونات في الاستبدال S_N1 (الفقرة 22.5) وفي الحذف E1 (الفقرتان 22.8 و 26.8). فمثلاً، لا تعطي إضافة يوديد الهيدروجين إلى 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن، فقط المركب المتوقع 3-يودو-2،2-ثنائي متيل البوتان، ولكن تعطي أيضاً 2-يودو-2،3-ثنائي متيل البوتان:



وبما أن الانزياح-1،2 لزمرة المتيل يمكن أن يحول الكاتيون الثانوي المتشكل في البداية إلى كاتيون ثالثي أكثر استقراراً، مثل إعادات الترتيب هذه تحدث فعلاً، ويشتق معظم المنتج من هذا الأيون الجديد.

يكون التغير في هيكل الكربون المرافق للمثال الأخير من الإضافة مشابهاً تماماً للذي يترافق في التفاعلين مع 3،3-ثنائي متيل-2-البوتانول، في تفاعل الحذف وتفاعل نزع الماء وتفاعل الاستبدال والتحويل إلى كلوريد. ويعد ذلك مثالاً مثيراً وواضحاً على نوع الدليل الذي أدى إلى فكرة أن هذه التفاعلات التي من الواضح أنها غير ذات صلة ببعضها تنشأ من نفس المركب المتوسط، أي أن الكربوكاتيون ومن بين الدلائل التي تدعم الآلية التي قدمناها للإضافة الالكتروفيلية، فإن إعادات الترتيب تعد أقوى دليل مفرد، لأنه يقود مباشرة إلى صميم الآلية أي تشكل الكربوكاتيون.

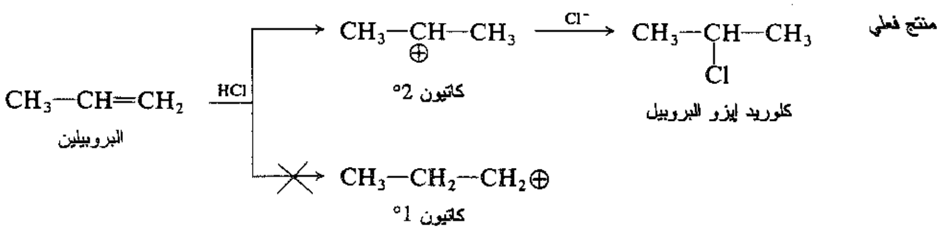
مسألة 6.9 تعطي إضافة HCl إلى 3-متيل-1-البوتن مزيجاً من مركبي كلوريد ألكيل. ما هما المركبان على الأرجح؟ وكيف يتشكل كل منهما؟ اكتب المعادلات بالتفصيل.

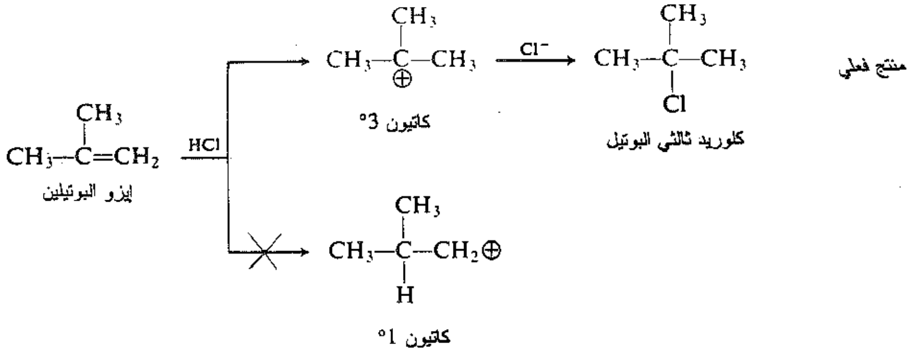
11.9 الإضافة الالكتروفيلية: التوجيه والتفاعلية

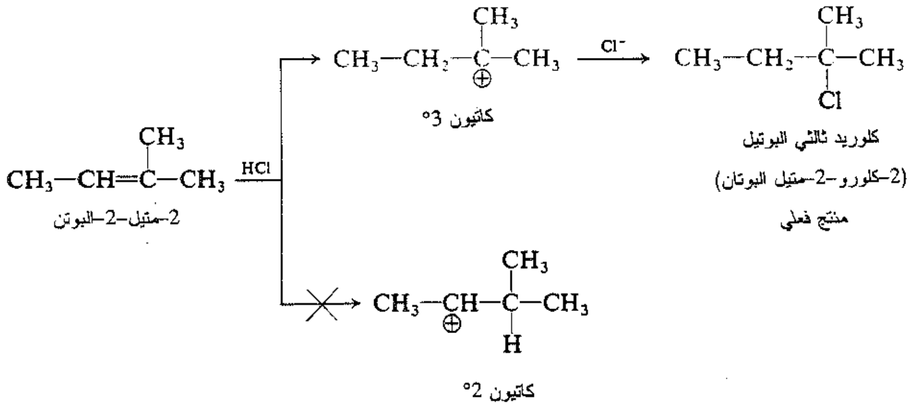
Electrophilic addition: orientation and reactivity

تكون الآلية متوافقة مع (د) توجيه إضافة الكواشف الحمضية و (هـ) تأثير البنية في التفاعليات النسبية للألكنات.

نوجز أدناه إضافة كلوريد الهيدروجين إلى ثلاثة ألكنات نموذجية مع خطوتي الآلية المعطاة. بالانسجام مع قاعدة ماركوفنيكوف، يعطي البروبيلين كلوريد إيزو البروبيل، ويعطي إيزو البوتيلين كلوريد ثالثي البوتيل، ويعطي 2-متيل-2-البوتن كلوريد ثالثي البنتيل.







ووفقاً للآلية، يضاف الهيدروجين المأخوذ من الكاشف إلى إحدى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة أو إلى الأخرى ليعطي أحد الكربوكاتيونين المحتملين أو الكربوكاتيون الآخر. فمثلاً، إذا ذهب الهيدروجين إلى C-2 في البروبيلين، يتشكل الكاتيون نظامي البروبيل، وإذا ذهب إلى C-1، يتشكل الكاتيون إيزو البروبيل. وحال تشكلهما يتفاعل الكربوكاتيون بسرعة ليعطي المنتج. يعتمد نوع الهاليد الذي نحصل عليه عندئذ على الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى. إن حقيقة أن البروبيلين يعطي كلوريد إيزو البروبيل عوضاً عن كلوريد نظامي البروبيل تظهر أن كاتيون إيزو البروبيل يتشكل بدلاً من (أي أسرع) الكاتيون نظامي البروبيل. لذلك، يتحدد التوجيه في الإضافة الالكتروفيلية بالسرعتين النسبيتين للتفاعلين المتنافسين. تشكل الكربوكاتيون الأول أو الآخر.

في كل الأمثلة، المعطاة أعلاه، يظهر المنتج الحاصل أنه في الخطوة الابتدائية يتشكل كاتيون ثانوي بأسرع من الكاتيون الأولي، أو الثالثي بأسرع من الأولي، أو الثالثي بأسرع من الثانوي. يظهر فحص التوجيه في حالات كثيرة هذا

الأمر قاعدةً عامةً، أي في الإضافة الالكتروفيلية تتبع سرعة تشكل الكربوكاتيونات التسلسل التالي:

سرعة تشكل الكربوكاتيونات $°3 > °2 > °1 > CH_3^+$

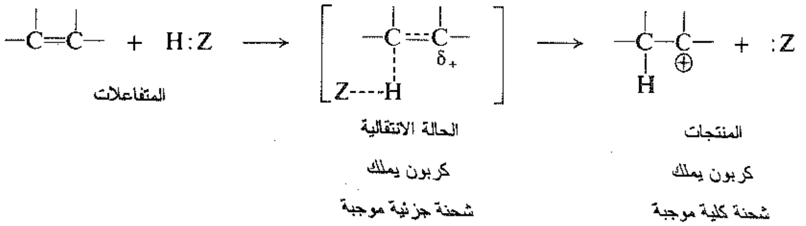
عند ترتيب الكربوكاتيونات حسب سرعة تشكلها من الألكنات، غير أننا نجد ثانية، (بالمقارنة مع الفقرة 21.5) رتبناها حسب تسلسل الاستقرار (الفقرة 19.5):

استقرار الكربوكاتيونات $°3 > °2 > °1 > CH_3^+$

يمكننا إعادة صياغة قاعدة ماركوفنيكوف كالتالي: **يتضمن تفاعل الإضافة الالكتروفيلية إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون تشكل مركبات متوسطة من الكربوكاتيونات الأكثر استقراراً.**

كما في قاعدة زايتسف (الفقرة 20.8) فإن إعادة الصياغة هذه تعطي قاعدة تكمن أهميتها ليس في تطبيقاتها الأكثر استخداماً، وإنما في إيصالنا إلى العامل الفاعل في الواقع.

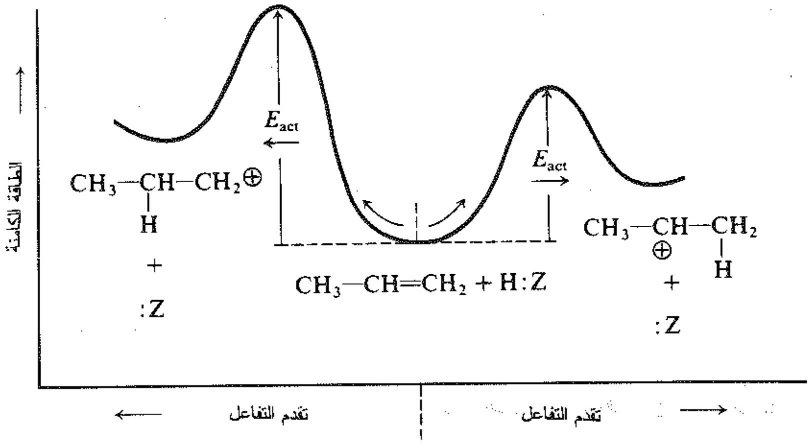
كيف يمكننا تفسير حقيقة أن سرعة تشكل الكربوكاتيون في الإضافة الالكتروفيلية، تعتمد على استقراره؟ مرة أخرى يجب أن نقارن بنية المتفاعلات مع بنية الحالة الانتقالية. ففي المتفاعلات، يرتبط الهيدروجين إلى Z:، ويرتبط كربونا الرابطة المزدوجة إلى بعضهما ليس فقط بالرابطة σ ولكن أيضا بالرابطة π. بينما في المنتجات، يرتبط الهيدروجين إلى أحد الكربونين، وتكون الرابطة π مكسورة، ويبقى الكربون الآخر فقط بستة الكترونات، وبالتالي بشحنة موجبة. في الحالة الانتقالية تكسر الرابطة بين الهيدروجين و Z: جزئياً، وتتشكل الرابطة بين الهيدروجين والكربون، وتكون الرابطة π مكسورة جزئياً ويكتسب الكربون جزئياً شحنة موجبة سوف يحملها في الكربوكاتيون.



تميل الزمر المانحة للالكترونات إلى تشتيت الشحنة الموجبة الجزئية المتشكلة على الكربون، وبهذه الطريقة تستقر الحالة الانتقالية. يخفض استقرار الحالة الانتقالية من E_{act} ويسمح بتفاعل أسرع (انظر الشكل 4.9). وتمتلك الزمر العضوية سمات الكربوكاتيون الذي يتشكل حسب مدى الكسر الذي تعاني منه الرابطة π. وكما في السابق، فإن نفس العامل، وهو عامل تحرر الالكترونات، الذي يجعل الكربوكاتيون مستقراً يؤدي أيضاً إلى استقرار الكربوكاتيون الابتدائي في الحالة الانتقالية.

ونجد ثانية أن الكربوكاتيون الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً.

لذلك، تعتمد سرعة إضافة أيون الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة على استقرار الكربوكاتيون المتشكل. وكما نتوقع، فإن هذا العامل لا يحدد فقط **توجيه** الإضافة إلى ألكن معين، ولكن أيضاً **التفاعليات النسبية** لألكنات مختلفة.



الشكل 4.9 : البنية الجزيئية وتوجيه التفاعل. يتوازى استقرار الحالة الانتقالية مع استقرار الكربوكاتيون. الكربوكاتيون الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً.

تظهر الألكنات عادة الترتيب التالي للتفاعلية تجاه إضافة الحموض:

تفاعلية الألكنات تجاه الحموض

$$(CH_3)_2C=CH_2 > CH_3CH=CHCH_3,\ CH_3CH_2CH=CH_2,\ CH_3CH=CH_2 > CH_2=CH_2 > CH_2=CHCl$$

يتفاعل إيزو البوتيلين الذي يشكل كاتيوناً ثالثياً بشكل أسرع من 2-البوتن الذي يشكل كاتيوناً ثانوياً. ويتفاعل 1-البوتن، 2-البوتن والبروبيلين والذين يشكلون كاتيونات ثانوية بشكل أسرع من الإيتيلين الذي يشكل كاتيوناً أولياً.

$$\underset{\text{إيزو البوتيلين}}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2} + H:Z \longrightarrow \underset{\text{كاتيون } 3°}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{\oplus}{C}}}-CH_3} + :Z$$

$$\underset{\text{2-البوتن}}{CH_3CH=CHCH_3} + H:Z \longrightarrow \underset{\text{كاتيون } 2°}{CH_3CH_2\underset{\oplus}{C}HCH_3} + :Z$$

$$\underset{\text{1-البوتن}}{CH_3CH_2CH=CH_2} + H:Z \longrightarrow \underset{\text{كاتيون } 2°}{CH_3CH_2\underset{\oplus}{C}HCH_3} + :Z$$

$$\underset{\text{البروبيلين}}{CH_3CH=CH_2} + H:Z \longrightarrow \underset{\text{كاتيون } 2°}{CH_3\underset{\oplus}{C}HCH_3} + :Z$$

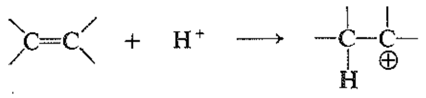
$$\underset{\text{الإيتيلين}}{CH_2=CH_2} + H:Z \longrightarrow \underset{\text{كاتيون } 1°}{CH_3CH_2^{\oplus}} + :Z$$

تميل الهالوجينات، بوصفها متبادلات، إلى جذب الالكترونات. كما يؤدي تحرير زمر الألكيل للالكترونات إلى تشتيت الشحنة الموجبة واستقرار الكربوكاتيون. كذلك، فإن سحب الالكترونات من قبل الهالوجينات يؤدي إلى زيادة شدة الشحنة الموجبة والى عدم استقرار الكربوكاتيون. ونلاحظ أن هذا السحب الالكتروني يبطئ من تشكل الكربوكاتيونات في التحلل اللامتجانس (الفقرة 13.6). وبنفس الطريقة يبطئ من تشكل الكربوكاتيونات في الإضافة الالكتروفيلية. فمثلاً، يكون كلوريد الفينيل $CH_2=CHCl$ أقل تفاعلية من الإيتيلين.

عندما قلنا إن الكربوكاتيون هو صميم آلية الإضافة الالكتروفيلية، لم نقصد فقط بأنه مركب متوسط، ولكن قصدنا أنه كما في تفاعلات الكربوكاتيونات الأخرى التي درسناها، تكون سرعة تشكل الكربوكاتيون هي التي تعين مسار التفاعل.

نستطيع أن نبدأ برؤية قوة السلاح الذي نمتلك لمواجهة المشكلة التي تنشأ عندما يتعلق الأمر بعدد متنوع من التفاعلات التي تشتمل على الكربوكاتيونات. نحن نعلم، أنه كلما كان الكربوكاتيون أكثر استقراراً كان تشكله أسرع، ويعتمد استقراره على تشتت الشحنة، ويتعين تشتت الشحنة هذا بالتأثير الالكتروني للزمر المرتبطة. لقد وجدنا سابقاً أن نفس الأمر جعلنا قادرين على التعامل مع مسائل مختلفة، مثل (أ) التفاعليات النسبية للركائز في الاستبدال S_N1، (ب) السهولة النسبية في نزع الماء من الكحولات، (جـ) التفاعليات النسبية للألكنات عند إضافة الحموض، (د) توجيه إضافة الحموض إلى الألكنات، و (هـ) طراز إعادات الترتيب التي يمكن أن تحدث في جميع هذه التفاعلات.

مسألة 7.9 إن ما نريده في الواقع كمعايير لاستقرار الكربوكاتيونات هو المركبات التي تتولد من الألكنات، حصراً، وليس من هاليدات الألكيل التي قام على أساسها النقاش الوارد في الفقرة 19.5. وعند إضافة البروتونات إلى الألكنات في الطور الغازي،



يحصل على قيم ΔH التالية: الإيتيلين ‎-160.6 كيلو حريرة، البروبيلين ‎-180.4 كيلو حريرة، إيزو البوتيلين ‎-193.5 كيلو حريرة.

(أ) باستخدام مخطط مماثل للشكل 9.5، استنتج ترتيب استقرار الكاتيونات، الإتيل، إيزو البروبيل، وثالثي البوتيل نسبة إلى الألكن الذي يتشكل من كل منها (تحذير: انتبه جيداً إلى إشارة ΔH).

(ب) على هذا الأساس، ما هو الفرق في الاستقرار بين كاتيونات الإتيل وإيزو البروبيل؟ وبين الإتيل وثالثي البوتيل؟

(جـ) كيف تقارن كلاً من هذه الفروق مع الفروقات المبنية على بروميدات الألكيل كمعايير؟ وعلى كلوريدات الألكيل؟ وعلى يوديدات الألكيل؟

مسألة 8.9 لقد رأينا أن نزع الماء من الكحولات (الفقرة 26.8) عكوس، يعاكس، طبعاً، تفاعل إماهة الألكنات. على أساس ما تعلمته للتو، بيّن كيف أن نزع الماء من 1-البوتانول يمكن أن يعطي 2-البوتن بدون أن تتضمن إعادة ترتيب - أو حتى تشكل - كاتيون نظامي البوتيل.

12.9 إضافة الهالوجينات Addition of halogens

تتحول الألكنات بسهولة بوجود الكلور أو البروم إلى مركبات مشبعة تحتوي على ذرتي هالوجين مرتبطتين إلى كربونين متجاورين، ويفشل اليود عادة في القيام بهذا التفاعل.

$$\underset{\text{ألكن}}{-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-} + \underset{(X_2 = Cl_2, Br_2)}{X_2} \longrightarrow \underset{\text{ثنائي كلوريد الفيسنال}}{-\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-}$$

يحدث التفاعل ببساطة بمزج المادتين المتفاعلتين سوية، وعادة في مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون. يحدث تفاعل الإضافة بسرعة في درجة حرارة الغرفة أو في حرارة أخفض، ولا يتطلب التعريض للأشعة فوق البنفسجية، في الحقيقة، نتجنب عن عمد درجات الحرارة العالية والتعريض غير الضروري للضوء، وكذلك وجود فائض من الهالوجين، نظراً لأن تفاعل الاستبدال الجانبي يصبح مهماً في هذه الشروط.

يعد هذا التفاعل إلى حد بعيد أفضل الطرائق في اصطناع **مركبات ثنائية الهاليد المتجاورة**. فمثلاً:

$$\underset{\substack{\text{البروبن}\\ \text{(البروبيلين)}}}{CH_3CH{=}CH_2} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{2،1–ثنائي برومو البروبان}}{CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}}$$

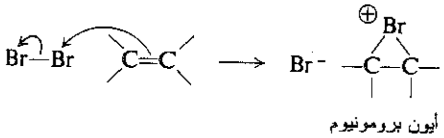
$$\underset{\substack{\text{2–متيل البروبن}\\ \text{(إيزو البوتيلين)}}}{CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2} + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{2،1–ثنائي برومو–2–متيل البروبان}}{CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}}$$

تكون إضافة البروم مفيدة جداً لكشف الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. ويكون لون محلول البروم في رباعي كلوريد الكربون أحمرَ، في حين تكون ثنائية الهاليد، مثل الألكنات، عديمة اللون. إن الإزالة السريعة للون محلول البروم صفة تميز المركبات المحتوية على رابطة مزدوجة. كربون ـ كربون (على كل حال، انظر الفقرة 27.9).

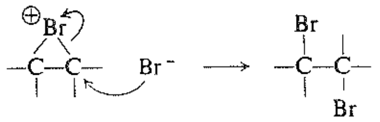
13.9 آلية إضافة الهالوجينات Mechanism of addition of halogens

إن إضافة الهالوجينات إلى الألكنات، مثل إضافة الحموض البروتونية، ويعتقد أنها من نوع الإضافة الالكتروفيلية، وتتضمن خطوتين. ونجد مرة ثانية أن الخطوة الأولى تتضمن تشكل الكاتيون. ولكن هذا الكاتيون، وفي معظم الأحيان، لا يكون كربوكاتيوناً حقيقياً، ولكن شيئاً جديداً هو أيون الهالونيوم. لنرَ ما هو أيون الهالونيوم، وما هو الدليل على تشكله.

لنستخدم إضافة البروم مثالاً. في الخطوة (1) تنتقل ذرة بروم من جزيء البروم إلى الألكن، ليس إلى كربون واحد من الرابطة المزدوجة، ولكن إلى كليهما، حاصلين على **أيون البرومونيوم** الحلقي.



(1)



(2)

لا تمثل الخطوة (1) بالتأكيد الإضافة الالكتروفيلية. ينقل البروم بصفة بروم موجب،و هذا يعني بدون شفع الالكترونات الذي يتركه على أيون البروم الجديد المتشكل. في الخطوة (2) يتفاعل أيون البروم هذا، أو الأكثر احتمالاً، أيون آخر يشبهه تماماً، مع أيون البرومونيوم ليعطي المنتج، ثنائي البروم.

إن ما يفترض هنا ليس المعقد–π (الفقرة 10.14) الذي يرتبط فيه جزيء البروم (الحمضي) إلى السحابة π (الأساس) في الألكن. يكون البروم هنا مرتبطاً برابطتي σ - واحدة إلى كل كربون - مشكلاً حلقة. على كل حال، يمكن أن يشكل جزيء البروم Br_2 معقد–π مع الألكن، ويكون تشكل هذا المعقد عكوساً وبمثابة سلف لأيون البرومونيوم.

إن انتقال بروتون حمض قوي إلى ألكن، وعلى الرغم من أنه أمر جديد بالنسبة لنا، يتوافق مع النظام المألوف لتفاعلات حمض - أساس المعروفة. ولكن كيف يجب فهم انتقال البروم الموجب من جزيء البروم؟ أولاً، إن التفاعل هو تفاعل حمض - أساس على الرغم من أنه ليس كذلك في مفهوم لوري - برونستد. وكما أن الألكنات هي أسس كذلك تكون الهالوجينات حموضاً، من نوع لويس.

يمكننا أن نفهم هذا التفاعل بشكل أفضل إذا غيرنا وجهة نظرنا. فمن وجهة نظر جزيء الهالوجين، يكون التفاعل مع الألكن استبدالاً نوكليوفيلياً، حيث يسلك الألكن سلوك النوكليوفيل، بربط نفسه إلى إحدى ذرتي البروم ويدفع بالأخرى خارجاً على شكل أيون بروميد. ويكون أيون البروميد هو الزمرة المغادرة، وكما رأينا سابقاً، يعد أيون البروميد زمرة مغادرة جيدة جداً.

ما هي الحقائق التي تقوم على أساسها هذه الآلية؟ هناك:

(أ) تأثير بنية الألكن على التفاعلية.

(ب) تأثير النوكليوفيلات المضافة على المنتجات الحاصلة.

(جـ) حقيقة أن الهالوجينات تضاف مع انتقائية فراغية كاملة وفي اتجاه مضاد.

(د) الرصد المباشر لأيون الهالونيوم في شروط الحمض.

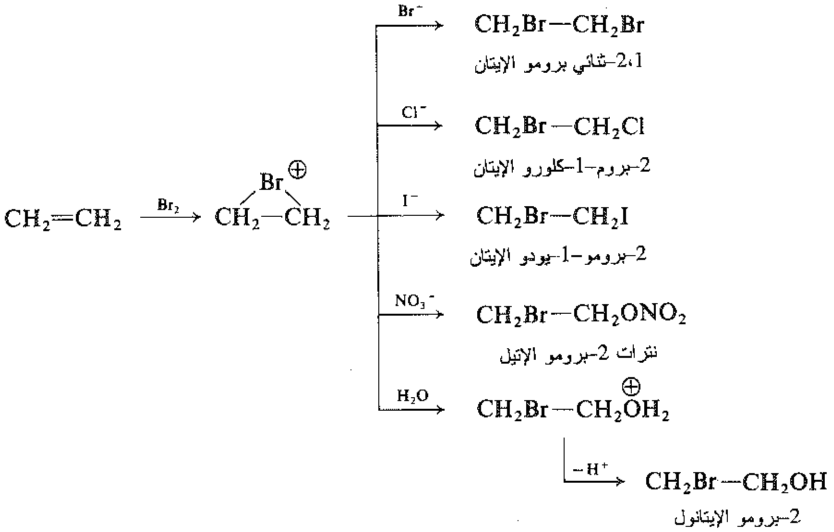
(هـ) الدور الذي تلعبه أيونات الهالونيوم في تأثيرات الزمرة المجاورة.

سوف نتفحص كل هذه الأجزاء: (أ) و (ب) الآن، و (جـ) و (د) في الفقرتين 2.10 و 3.10، و (هـ) في الفقرات 2.29 - 4.29.

أولاً، (أ) تأثير بنية الألكن على التفاعلية. تظهر الألكنات تفاعلية تجاه الهالوجينات بنفس ترتيب التفاعلية تجاه الحموض المدروسة سابقاً. تنشط المتبادلات المحررة للالكترونات الألكن في حين أن المبادلات التي تسحب الالكترونات لا تنشطه. تدعم هذه الحقيقة فكرة إن الإضافة هي بالفعل الكتروفيلية، وأن الألكن يتصرف كمصدر للالكترونات ويتصرف الهالوجين كحمض.

ثانياً، (ب) تأثير النوكليوفيلات المضافة على المنتجات الحاصلة. إذا كان أيون الهالونيوم مركباً متوسطاً وقادراً

على التفاعل مع أيون الهاليد، عندئذ نتوقع أن يتفاعل مع معظم الأيونات السالبة أو الجزيئات الأساسية التي نرغب بتوافرها. فمثلاً، يجب أن يكون أيون البرومونيوم المتشكل من التفاعل بين الإيتيلين والبروم، قادراً على التفاعل ليس فقط مع أيون البروميد، ولكن أيضاً - إذا كان موجوداً - مع أيون الفلوريد أو أيون اليوديد أو أيون النترات، أو مع الماء. تتوافق هذه الحقائق تماماً مع توقعاتنا. فعندما يقرقر الإيتيلين في محلول مائي من البروم وكلوريد الصوديوم، لا يتشكل فقط المركب ثنائي البروم ولكن أيضاً المركبان بروموكلورو وبرومو الكحول.



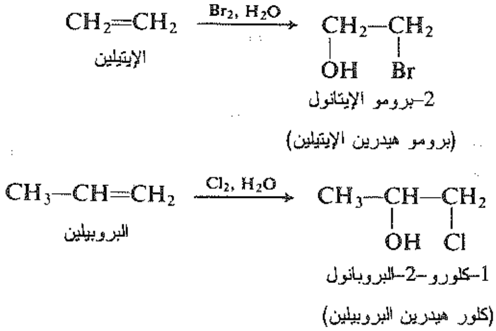
يكون محلول كلوريد الصوديوم وحده خاملاً بشكل كامل تجاه الإيتيلين؛ ولا يمكن لأيون الكلوريد أو الماء من التفاعل إلا بعد تشكل أيون الهالونيوم بفعل البروم، وبطريقة مشابهة يمكن أن يحوّل البروم ومحلول مائي من يوديد الصوديوم أو نترات الصوديوم يقلب الإيتيلين إلى مركب برومو يودو أو برومو نترات، بالإضافة إلى المركب ثنائي برومو وبرومو الكحول. يعطي البروم في الماء بدون إضافة أي أيون ثنائي برومو وبرومو الكحول.

الآن، يظهر هذا العمل الرائع حتماً أن الإيتيلين يتفاعل مع البروم ليشكل شيئاً ما يمكن التفاعل مع النوكليوفيلات الأخرى، ولكن هذا الشيء ليس بالضرورة أيون برومونيوم. وبناء على هذا الدليل وحده فإن الكاتيون المتوسط يمكن أن يكون كربوكاتيوناً مفتوحاً وبسيطاً $BrCH_2CH_2^+$، وكما سنرى في الفقرتين 2.10 و 3.10 فإن الانتقائية الفراغية للتفاعل هي التي تقود إلى مفهوم المركب المتوسط أيون البرومونيوم، وقد دعم هذا المفهوم بملاحظة وجود مثل هذه الأيونات.

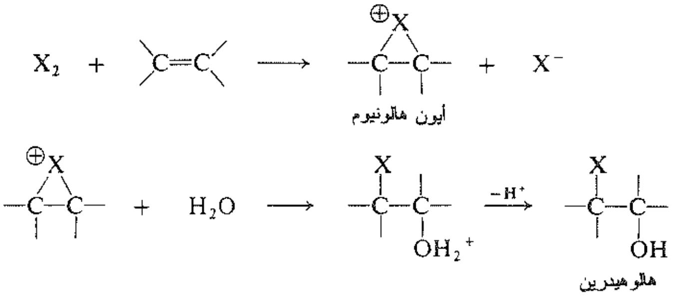
14.9 تشكل الهالوهيدرين: إضافة عناصر حموض تحت الهالوجين

Halohydrin formation: addition of the elements of hypohalous acids

كما رأينا الفقرة (13.9) تعطي إضافة الكلور أو البروم بوجود الماء مركبات تحتوي على الهالوجين والهيدروكسيل عند ذرات كربون متجاورة, لذلك، تكون هذه المركبات كلورو الكحولات أو برومو الكحولات. وتدعى عموماً **الهالوهيدرينات**، كلوروهيدرينات أو بروموهيدرينات. يمكن في شروط مناسبة صنع المنتجات الرئيسة، فمثلاً:



هنالك دليل من النوع الذي لا نرغب في البحث فيه هنا، وهو أن هذه المركبات لا تتشكل من الإضافة المسبقة للحمض تحت الهالوجيني HOX، ولكن بتفاعل الألكن على التتابع، مع الهالوجين والماء، كما هو موضح في الفقرة 13.9.



(1)

(2)

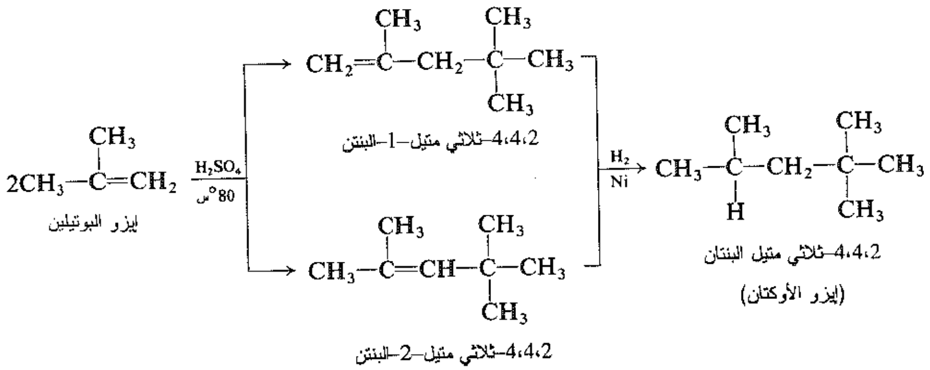
يضاف الهالوجين (الخطوة 1) ليشكل أيون الهالونيوم، ويتفاعل بعد ذلك جزئياً، ليس مع أيون البروميد، ولكن مع الماء (الخطوة 2) ليعطي الكحول المبرتن. ومهما تكن الآلية، فإن النتيجة هي إضافة عناصر تحت الحمض (OH– و X–)، يدل على التفاعل غالباً بهذه الطريقة.

يعطي البروبيلين، كما رأينا الكلوروهيدرين بحيث يكون الكلور مرتبطاً إلى الكربون الطرفي. ويكون هذا السلوك نموذجياً في الألكنات غير المتناظرة، ويتبع لتوجيه قاعدة ماركوفنيكوف، ويرحل الهالوجين الموجب إلى نفس الكربون الذي يرحل إليه هيدروجين كاشف بروتوني.

الآن، يمكن فهم هذا التوجيه كاملاً إذا كان المركب المتوسط كربوكاتيوناً مفتوحاً. تعطي الإضافة الابتدائية للهالوجين كربوكاتيوناً أكثر استقراراً ثانوياً، في حالة البروبيلين. ولكن تشير الكيمياء الفراغية إلى أن المركب المتوسط ليس كربوكاتيوناً مفتوحاً، إنما هو أيون هالونيوم حلقي. وسوف نرى في الفقرة 24.13 كيف ينشأ هذا التوجيه.

15.9 إضافة الألكنات. الديمرة Addition of alkenes. Dimerization

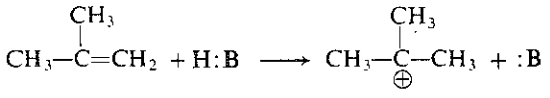
يتحول الإيزوبوتيلين في شروط مناسبة بوجود حمض الكبريت أو حمض الفسفور إلى مزيج من ألكنين صيغتهما الجزيئية C_8H_{16}. وعند هدرجة أي من الألكنين ينتج نفس الألكان 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان (الفقرة 30.3). هذا يعني أن الألكنين متماكبان ويختلفان فقط في موضع الرابطة المزدوجة. (مسألة: هل يمكن أن يكونا عوضاً عن ذلك مماكبين هندسيين؟) وعندما درسا بالطرائق التي نوقشت في نهاية هذا الفصل (الفقرة 26.9) وجد أن هذين الألكنين لهما البنى المبينة:



بما أن الألكنات المنتجة تحوي تماماً ضعف عدد ذرات الكربون والهيدروجين الموجودة في إيزو البوتيلين الأصلي، لذلك تعرف باسم ديمرات (الجزءان) (mer = جزء، di = مثنى) إيزو البوتيلين. ويدعى التفاعل بالديمرة. وتقوم الألكنات الأخرى بتفاعل ديمرة مشابهة.

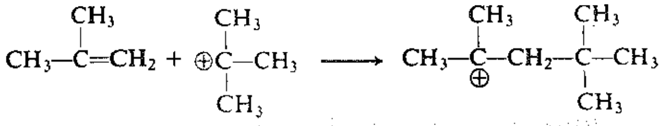
لنر هل بإمكاننا استنباط آلية مقبولة لهذه الديمرة. هنالك عدد كبير جداً من الأوكتنات المتماكبة، فإذا قادتنا آليتنا إلى اثنين فقط من المماكبات المتشكلة، فهذا بنفسه يقدم دعماً كبيراً للآلية.

وبما أن التفاعل يحفز بالحمض، دعنا نكتب كخطوة (1) إضافة أيون الهيدروجين إلى إيزو البوتيلين لتكوين الكربوكاتيون، وطبعاً، سيكون الكاتيون الثاني، هو الأيون المفضل.



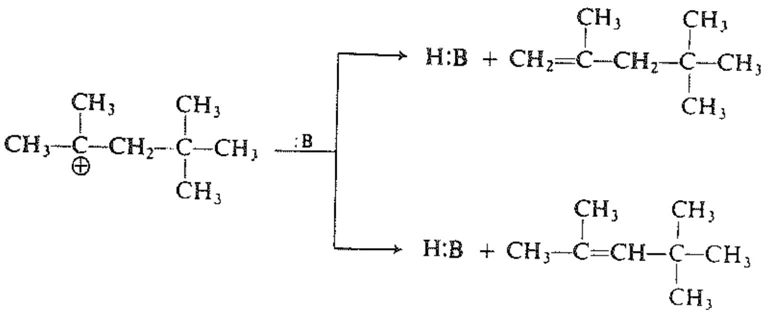
(1)

يقوم الكربوكاتيون بالتفاعلات التي توفر الالكترونات التي تلزم لإكمال الثمانية في ذرة الكربون المشحونة إيجاباً. تعد الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون مصدراً ممتازاً للالكترونات،و يمكن أن تساعد الكربوكاتيون الذي يبحث عن الالكترونات. لنكتب، بعدئذ، كخطوة (2) إضافة كاتيون البوتيل الثالثي إلى إيزو البوتيلين، ومن جديد يكون توجيه الإضافة بحيث يحصل على الكاتيون الثالثي الأكثر استقراراً.



(2)

تؤدي الخطوة (2) إلى اتحاد جزيئين من إيزو البوتيلين الأمر الذي هو بالطبع ضروري لتفسير المنتجات. ماذا يحتمل أن يفعل هذا الكربوكاتيون الجديد؟ قد نتوقع إمكانية أن يضاف إلى جزيء ألكن ألكن آخر مؤدياً إلى جزيء أكبر. هذا ما يحدث فعلاً في شروط معينة، على كل حال، وفي الشروط الحالية، نعلم أن التفاعل يتوقف عند المركبات التي تحوي ثماني ذرات كربون، وتكون هذه المركبات ألكنات. من الواضح، أن الكربوكاتيون يقوم بتفاعل مألوف لدينا، وهو فقدان أيون الهيدروجين (الخطوة 3). ونظراً لإمكانية فقدان الهيدروجين من كربون موجود عند أحد طرفي الكربون المشحون إيجاباً، فإنه يمكن تشكل منتجين:



(3)

لقد وجدنا أن المنتجـات المتوقعـة اعتمـاداً علـى آليتنـا هـي تمامـاً نفسـها التـي حصلنـا عليهـا فعـلاً. إن حقيقـة أن باستطاعتنا جعل هذا التوقع قائماً على أساس الخواص الجوهريـة للكربوكاتيونـات كمـا نفهمهـا تعـد طبعـاً دعمـاً قويـاً لنظرية الكربوكاتيونات كلها.

مما رأيناه هنا، يمكننا إضافة تفاعل آخر إلى قائمتنا الواردة في الفقرة 21.8. إذ يمكن للكربوكاتيون:

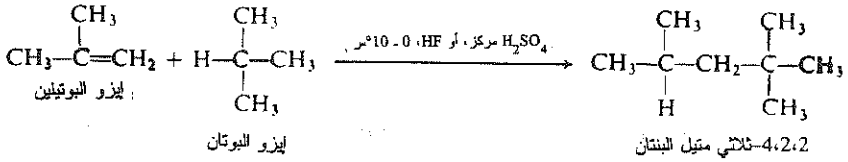
(د) أن يضاف إلى الألكن ليشكل كربوكاتيوناً أكبر.

لقد درسنا الديمرة، ليس فقط لأهميتها الكبيرة في الاصطناع - يصنع إيزو الأوكتان بطريقة جديدة ورخيصة - ولكن لنبيـن أيضـاً مـا تكشـف عنه بشـأن الكربوكاتيونـات والألكنـات. يعـد ارتبـاط الكربوكاتيونـات (أو الأنـواع الشـبيهة بالكربوكاتيونات) إلى منظومة الالكترونات -π نوعاً مـن التفـاعلات الجوهريـة التـي يمكـن أن تصـادف فـي كـل مـن الكيمياء العضوية العادية (الفقرة 8.16) - وفي شكل معدل – فـي علـم نشـوء الحيـاة، أي فـي تسلسـل التفـاعلات التـي يتشكل وفقها مركب ما في المنظومات الحية، النبات أو الحيوان (الفقرة 11.33، المسألة 8.33).

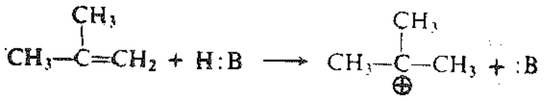
16.9 إضافة الألكانات. الألكلة Addition of alkanes. Alkylation

دعنا ننظر الآن إلى الطريقة الصناعية التي تستخدم اليوم لصنع كميات كبـيرة مـن 2،2،4-ثلاثـي متيـل البنتـان (إيـزو الأوكتان) الذي يستهلك بوصفه غازولينا عالي الاختبار (الفقرة 30.3) وبالقيام بذلك سوف نعـرف أكـثر عـن الخـواص الجوهرية للكربوكاتيونات وشيئاً ما مفاجئاً عن الألكانات.

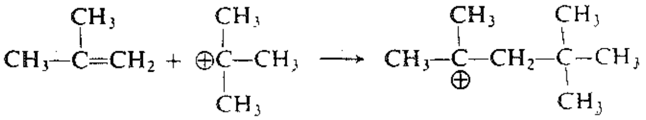
عند السماح لإيزو البوتيلين وإيزو البوتان بالتفاعل بوجود حفاز حمضي، يتشـكل 2،2،4-ثلاثـي متيـل البنتـان. هـذا التفاعل، في الحقيقة، إضافة ألكان إلى ألكن.



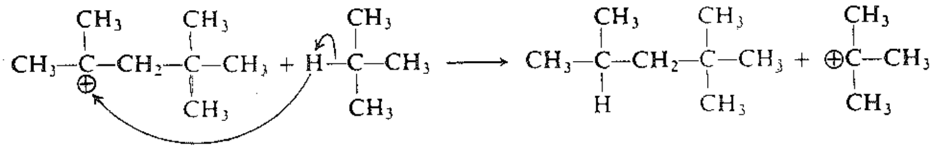
تعتمد الآلية العامة المقبولة في هذه الألكلة على دراسة تفاعلات كثيرة ذات صلة، وتتضمن في الخطـوة (3) تفـاعلاً للكربوكاتيونات لم نصادفه أبداً.



(1)



(2)



(3)

ثم (2)، (3)، (2)، (3)،... إلخ.

تكون الخطوتان الأوليتان متماثلتين مع خطوتي تفاعل الديمرة. أما في الخطوة (3) فيجرد الكربوكاتيون ذرة هيدروجين مع شفعها من الالكترونات (في الأصل هيدريد) من جزيء الألكان. يعطي تحرير أيون الهيدريد هذا ألكاناً ثماني ذرات الكربون، وكربوكاتيوناً جديداً يسمح باستمرار السلسلة. وكما نتوقع فإن التجريد يحدث بطريقة ينتج منها كاتيون ثالثي-البوتيل عوضاً عن كاتيون إيزو البوتيل الأقل استقراراً (1°).

وهذه ليست أول مرة نواجه فيها انتقال أيون هيدريد إلى كربون معوز للالكترونات، لقد رأينا الأمر نفسه في الانزياحات -2،1 المرافقة لإعادات ترتيب الكربوكاتيونات (الفقرة 22.5). لقد كان الانتقال عندئذ داخلياً جزيئياً (ضمن الجزيء)، أما هنا فالانتقال بين جزيئي (بين الجزيئات). يظهر لنا هذا التفاعل القوة الحمضية التي يملكها الكربوكاتيون. وبنفس الوقت يوضح شيئاً ما كنا قد لمحنا إليه سابقاً (الفقرة 18.3) وهو أن خمولية الألكانات أمر مبالغ فيه جداً. فعند وجود كاشف ذي حموضة قوية إلى حد كافٍ يتفاعل الألكن بسهولة وبطريقة تغايرية أيضاً.

لنقدم الآن قائمة حديثة بتفاعلات الكربوكاتيون. يمكن للكربوكاتيون أن:

(أ) يتفاعل مع أيون سالب أو أي جزيء أساسي آخر.

(ب) يعيد ترتيبه إلى كربوكاتيون أكثر استقراراً.

(جـ) يحذف بروتوناً ليشكل الألكن.

(د) يضاف إلى الألكن ليشكل كربوكاتيوناً أكبر.

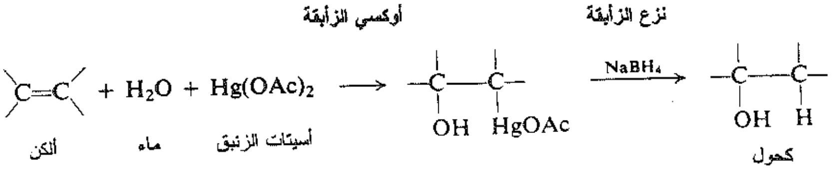
(هـ) يجرد أيون هيدريد من الألكان.

وبالتالي، يمكن أن يقوم الكربوكاتيون المتشكل من (ب) أو (د) بأي من التفاعلات المذكورة.

وكما رأينا تكون لكل تفاعلات الكربوكاتيون نهاية مشتركة هي تقديم شفع من الالكترونات لإتمام الثمانية للكربون المشحون إيجاباً.

17.9 أوكسي الزأبقة ـ نزع الزأبقة Oxymercuration-demercuration

تتفاعل الألكنات مع أسيتات الزئبق بوجود الماء لتعطي مركبات الهيدروكسي الزئبقية والتي تعطي بالإرجاع الكحولات.

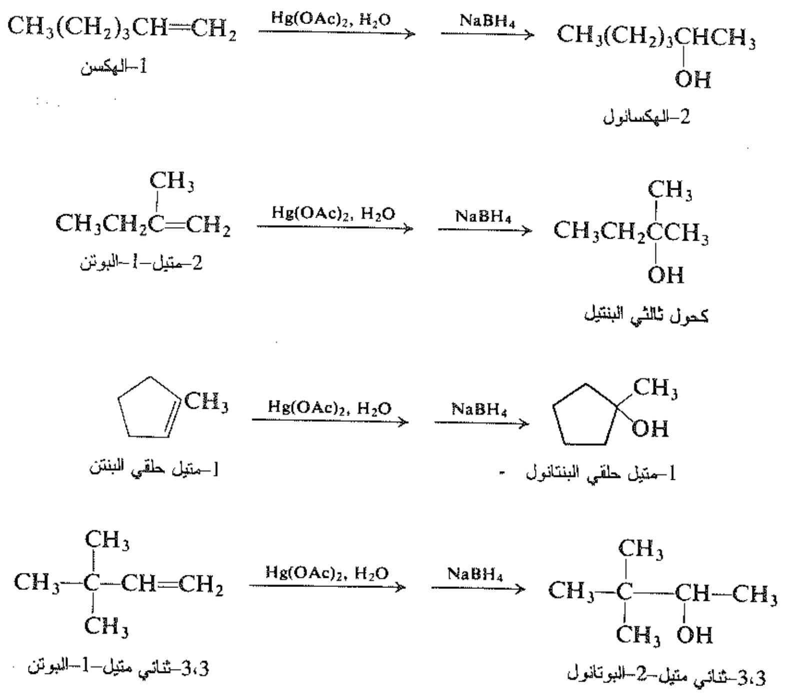


$$—OAc = CH_3COO—$$

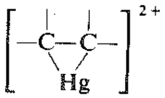
تتضمن المرحلة الأولى من أوكسي الزأبقة إضافة OH– و HgOAc– إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. بعدئذ في نزع الزأبقة تستبدل H بـ HgOAc–. يكافئ تسلسل التفاعل تفاعل إماهة الألكنات، ولكنه أكثر استخداماً من الإماهة المباشرة.

تكون مرحلتا عملية أوكسي الزأبقة ـ نزع الزأبقة سريعتين وملائمتين، وتحدثان في شروط معتدلة، وتعطيان منتجاً ممتازاً ـ أحياناً أكثر من 90% ـ. يضاف الألكن في درجة حرارة الغرفة إلى محلول مائي من أسيتات الزئبق ممدد بالمذيب رباعي هيدروفوران. يتم التفاعل عادة خلال دقائق، ولا تفصل المركبات العضوية الزئبقية، ولكن ترجع ببساطة وهي على حالها بوساطة بور هيدريد الصوديوم $NaBH_4$ (ويستعاد الزئبق بشكل كرة من معدن الزئبق).

تكون أوكسي الزأبقة ـ نزع الزأبقة ذات انتقائية جهوية عالية، وتعطي الكحولات الموافقة لإضافة ماركوفنيكوف للماء إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. فمثلاً:



تتضمن أوكسي الزأبقة إضافة الكتروفيلية إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون، حيث يقوم أيون الزئبق بفعل الالكتروفيل. إن غياب إعادة الترتيب دليل على عدم قيام الكربوكاتيون المفتوح بدور مركب متوسط. وعوضاً عن ذلك، اقترح تشكل أيون زئبقونيوم حلقي، يشبه أيوني البرومونيوم والكلورونيوم المصادفين في إضافة الهالوجينات.



وفي العام 1971 قدم أولاه Olah دليلاً طيفياً لتحضير محاليل مستقرة من أيونات الزئبقونيوم كشف منذ ذلك الحين وجودها في الطور الغازي.

يهاجم أيون الزئبقونيوم من قبل المذيب النوكليوفيلي ـ الماء في هذه الحالة ـ حاصلين بذلك على منتج الإضافة.

وكما في تشكل الهالوهيدرين، فإن توجيه ماركوفنيكوف هو تماماً كما نتوقع في حال كان المركب المتوسط كربوكاتيوناً مفتوحاً، وكانت إضافة أيون الزئبق تحدث بطريقة مناسبة لتشكيل كربوكاتيون أكثر استقراراً. سوف نعود إلى هذه النقطة في الفقرة 24.13.

يمكن أن تحدث إعادات ترتيب ولكنها ليست شائعة. يبين التفاعل 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن الموضح أعلاه غياب إعادات الترتيب التي تتصف بها الكربوكاتيونات عندما تكون مركبات متوسطة.

تجري الزأبقة في مذيبات مختلفة لتعطي منتجات أخرى غير الكحولات، ويرجع استخدام الزأبقة في المذيبات عموماً كوسيلة اصطناع عامة بشكل كبير إلى براون.

مسألة 9.9 توقع منتج تفاعل البروبيلين مع أسيتات الزئبق في محلول الميتانول، متبوعاً بالإرجاع بـ $NaBH_4$، (ب) يعد هذا مثالاً على طريقة مهمة في اصطناع صف كامل من المركبات. ما هي هذه المركبات؟ (جـ) ما هي محاسن هذه الطريقة التي تتميز بها عن الطريقة البديلة التي تعلمتها سابقاً؟

18.9 البوررة الهيدروجينية - الأكسدة Hydroboration-oxidation

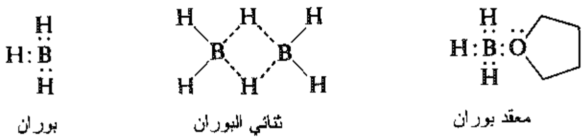
تعاني الألكنات مع الكاشف، ثنائي البوران $(BH_3)_2$، تفاعل بوررة هيدروجينية لتعطي بورانات الألكيل R_3B، والتي تعطي بأكسدتها الكحولات. فمثلاً:

$$\underset{\text{ثنائي البوران}}{(BH_3)_2} \xrightarrow{H_2C=CH_2} CH_3CH_2BH_2 \xrightarrow{H_2C=CH_2} (CH_3CH_2)_2BH \xrightarrow{H_2C=CH_2} \underset{\text{ثلاثي إتيل البورون}}{(CH_3CH_2)_3B}$$

$$\underset{\text{ثنائي إتيل البورون}}{(CH_3CH_2)_3B} + \underset{\text{بيروكسيد الهيدروجين}}{3H_2O_2} \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{كحول الإتيل}}{3CH_3CH_2OH} + \underset{\text{حمض البوريك}}{B(OH)_3}$$

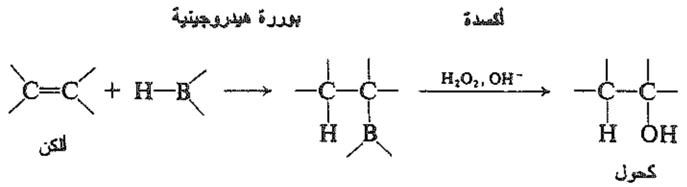
إن طريقة التفاعل بسيطة مريحة، والمردود عالٍ جداً وكما سنرى فإنه من الصعب الحصول على هذه المنتجات من الألكنات بأي طريق أخرى.

يعد ثنائي البوران ديمر المركب الافتراضي لـ BH_3 (البوران) في التفاعلات التي تهمنا، ويفعل إلى حد بعيد فعل BH_3. وبالتأكيد، يوجد الكاشف في رباعي هيدرو الفوران (وهو أحد المذيبات المستخدمة في البوررة الهيدروجينية) بهيئة مونومر وعلى شكل معقد حمض - أساس مع المذيب.



بوران ثنائي البوران معقد بوران رباعي هيدرو الفوران

تتضمن البوررة الهيدروجينية إضافة BH_3 (أو في مراحل لاحقة BH_2R و BHR_2) إلى الرابطة المزدوجة، بحيث يصبح الهيدروجين مرتبطاً إلى كربون واحد من الرابطة المزدوجة، والبور إلى الآخر. وبعدئذ، قد يخضع بوران الألكيل إلى عملية أكسدة ويستبدل فيها بالبور زمرة $OH-$ وفق آلية سوف نصادفها في الفقرة 5.24).



$$H{-}B\langle \;= H{-}BH_2,\; H{-}BHR,\; H{-}BR_2$$

وهكذا تسمح البورة الهيدروجينية ـ الأكسدة التي قد تحدث وفق مرحلتين، في الواقع، بإضافة العناصر H-OH إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. وتجري التفاعلات في إيتر مثل رباعي هيدروفوران أو «ثنائي كليم» (ثنائي إيتيلين غليكول متيل إيتر $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$). إن ثنائي البوران متوافر تجارياً في محلول من رباعي هيدرو الفوران. لا تفصل بورونات الألكيل بل تعالج ببساطة في مكانها مع بيروكسيد الهيدروجين في وسط قلوي.

19.9 توجيه البورة الهيدروجينية Orientation of hydroboration

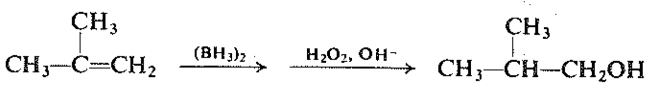
تحوّل البورة الهيدروجينية ـ الأكسدة الألكنات إلى كحولات. وتكون الإضافة عالية الانتقائية الجهوية، ولكن المنتج المفصل يكون هنا معاكساً تماماً للمتشكل بالأوكسي زأبقة ـ نزع الزأبقة أو بالإماهة المباشرة المحفزة بالحمض. فمثلاً:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{(BH_3)_2} \xrightarrow{H_2O_2,\ OH^-} CH_3CH_2CH_2OH$$

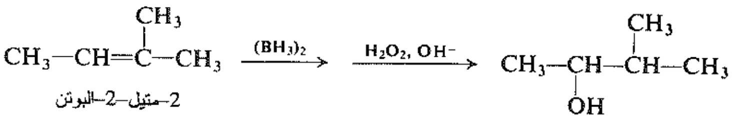
البروبيلين ← كحول نظامي البروبيل (°1)

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{(BH_3)_2} \xrightarrow{H_2O_2,\ OH^-} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

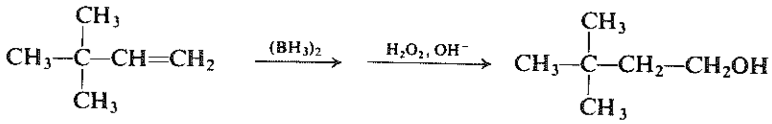
1ـالبوتن ← كحول نظامي البوتيل (°1)



ايزو البوتيلين ← كحول ايزو البوتيل (°1)



2ـمتيل-2ـالبوتن ← 3ـمتيل-2ـالبوتانول (2°)



3،3ـثنائي متيل-1ـالبوتن ← 3،3ـثنائي متيل-1ـالبوتانول (°1)

تعطي عملية البورزة الهيدروجينية ـ الأكسدة منتجات موافقة إلى عكس ماركوفنيكوف في إضافة الماء إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون.

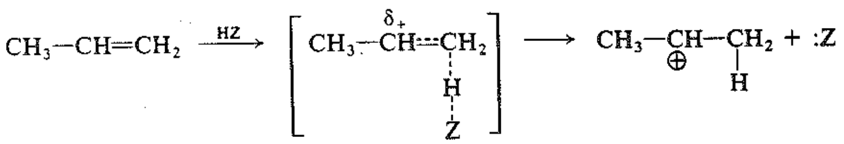
يوضح التفاعل 3،3–ثنائي متيل–1–البوتن ميزة خاصة للطريقة. لا تحدث إعادة ترتيب في البورزة الهيدروجينية ـ ومن الواضح أن ذلك يعود إلى أن الكربوكاتيون ليس مركباً متوسطاً ـ وبالتالي يمكن أن تستخدم هذه الطريقة بدون التعقيدات التي غالباً ما ترافق تفاعلات الإضافة الأخرى. وعن طريق مجموعة الميزات ـ التوجيه والحرية من إعادات الترتيب، وكما سنرى (المسألة 11 من مسائل نهاية الفصل 13) الكيمياء الفراغية ـ تكتسب البورزة الهيدروجينية ـ الأكسدة أهميتها الكبيرة في الاصطناع الكيميائي، فهي تعطي مجموعة من الكحولات لا يمكن الحصول عليها من الألكنات بطرائق أخرى، هذه الكحولات (الفقرة 17.18) توفر مساراً ملائماً يؤدي إلى الحصول على أفراد العديد من الطوائف الكيميائية الموافقة.

يمكن أن نلقي نظرة خاطفة سريعة على إحدى التطبيقات الكثيرة للبورزة الهيدروجينية في الاصطناع العضوي والذي اكتشفه براون (جامعة بوردو)، عموماً وعلى الرغم من أن السيد البروفيسور براون كان يعد كيميائياً عضوياً لامعاً، إلا أنه كان قد تلقى تدريبه في الأصل ليكون كيميائياً لاعضوياً في مختبر شليسنغر (في جامعة شيكاغو). لقد صنع في مخبره ـ عند بحثه عن مركبات اليورانيوم الطيارة خلال الحرب العالمية الثانية ـ هيدريد الليثيوم والألمنيوم وبورو هيدريد الصوديوم لأول مرة (الفقرة 9.18) وكان براون أول من لاحظ خواصها الإرجاعية، ومن هنا نشأ أول اهتمامه في البورهيدرات والذي قاده إلى الذروة لنيل جائزة نوبل في العام 1979.

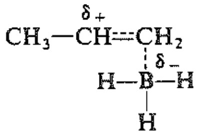
20.9 آلية البورزة الهيدروجينية Mechanism of hydroboration

تكمن أكثر المنافع للبورزة الهيدروجينية ـ الأكسدة في التوجيه «غير الاعتيادي» للإماهة. تأخذ OH– الموقع المحتمل من قبل البور في المركب المتوسط بوران الألكيل، ومن ثم يعكس المنتج النهائي توجيه خطوة البورزة الهيدروجينية. ولكن هل هذا التوجيه «غير اعتيادي» بالفعل؟

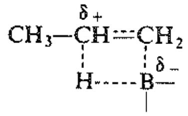
يبدو التوجيه غير اعتيادي لأن الهيدروجين يضاف إلى الرابطة المزدوجة في النهاية المعاكسة للإضافة النوكليوفيلية العادية. ولكن الفكرة الجوهرية في الإضافة النولكيوفيلية هي أن الجزء النوكليوفيلي من الكاشف ـ الجزء الحمضي ـ يقوم بارتباطه باستخدام الالكترونات π، بطريقة يكون فيها الكربون الذي هو جزء من الالكترونات π هو الأكثر قدرة على مقاومة ذلك التجريد. فمثلاً، في إضافة HZ إلى البروبيلين، يربط البروتون نفسه إلى C–1، وتنشأ وفق تلك الطريقة شحنة موجبة على C–2 يمكنها أن تتشتت بزمرة المتيل، ويتشكل كربوكاتيون ثانوي عوضاً عن الأولي.



الآن، ما هو مركز الحموضة في BH_3؟ من الواضح أن البور يحوي ستة الكترونات فقط. وليس من المستغرب إطلاقاً أن ينشد البور الالكترونات π في الرابطة المزدوجة ويبدأ بربط نفسه إلى الكربون. وبفعله هذا يربط نفسه بطريقة يمكن بها أن تنشأ شحنة موجبة على الكربون الأكثر قدرة على توطينها، وبالتالي:



ولكن وعلى خلاف الإضافة الالكتروفيلية العادية، فإن التفاعل لا يسير باتجاه إعطـاء كربوكـاتيون. وعنـد الاقـتراب من الحالة الانتقالية، فإن الكربون الذي يفقد الالكترونات يصبح ذا حموضة متزايدة، ويكون البور الفقير بالالكترونـات حمضاً وكذلك يكون أيضاً الكربون الفقير بالالكترونات. وعلى مسافة ليست ببعيدة هناك هيدروجين يرتبط إلـى البـور بشفع من الالكترونات. يبدأ الكربون بأخذ ذلك الهيدروجين مع شفع مـن الالكترونـات. وبربـح البـور الالكترونـات π يصبح أكثر استعداداً لتحرير ذلك الهيدروجين. يضاف كل من البور والهيدروجين إلـى كربـون الرابطـة المزدوجـة فـي نفس الحالة الانتقالية.



الحالة الانتقالية
للبوررة الهيدروجينية

وبالنظر إلى الطبيعة الأساسية للألكنات والطبيعة الحمضية لـ BH_3، فإن القوة المحركة الرئيسة للتفاعل تكون تقريبـاً ومن دون ريب هي ارتباط البور إلى الكربون. ففي الحالة الانتقالية يسـير ارتبـاط البـور إلـى C–1 إلـى مـدى أكـبر مـن ارتباط الهيدروجين إلى C–2. وهكذا فإن فقـدان الالكترونـات π مـن قبـل C–2 إلـى الرابطـة C(1)–B يزيـد مـن ربحـه للالكترونات من الهيدروجين، وبالتالي فإن C–2، أي الكربـون الـذي يمكـن أن يوطـن الشـحنة بصـورة أفضـل يصبـح موجباً.

لقد افترض استناداً إلى الأسس النظرية (الفصل 28) أن الخطوة التي وصفناها سابقاً يجب أن تلي الخطوة الابتدائية التي يربط فيها البـور نفسه إلى كل من ذرتي الكربون، أو ربما إلى الالكترونات π.

وهكذا فإن توجيه الإضافة في البوررة الهيدروجينية يتحكم به بنفس الطريقة الواردة فـي الإضافـة الالكتروفيليـة ذات الخطوتين. يصبح الهيدروجين مرتبطاً إلى النهايتين المتعاكستين من الرابطة المزدوجة في التفـاعلين لأنـه يضـاف بـدون الكترونات في إحدى الحالتين (بروتون، حمض) أو بالالكترونات في الحالة الأخرى (أيون الهيدريد، الأساس).

بسبب معالجة لوري - برونستد للحموض والأسس، فإننا نميل إلى التفكير على الأغلب في الصفة البروتونيـة للهيـدروجين. فـي الواقـع، إنها صفة الهيدريدية والتي تكون أكثر واقعية بكثير. فمثلاً يملك هيدريد الليثيوم شبكة بلورية أيونية مؤلفة من Li^+ و H^-. وبخـلاف ذلـك لم يصادف أي بروتون أعزل غير مذاب من قبل الكيميائيين العضويين.

إننا على دراية مسبقة بالانتقال السهل للهيدريد من كربون إلى كربون آخر ضمن الجزيء الواحد (ينزاح الهيدريد في إعادات الـترتيب) وبين الجزيئات (التجريدات بوساطة الكربوكاتيون، الفقـرة 16.9). سـنصادف فيمـا بعـد مجموعـة مـن الكواشـف المرجعـة الملفتـة للنظـر والمتعددة الأغراض (الهيدريدات، مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$، وبور هيدريد الصوديوم $NaBH_4$) تقوم بفعلها عن طريـق نقـل أيون الهيدريد إلى الجزيئات العضوية.

يتأثر توجيه البوررة الهيدروجينية ليس فقط بعامل القطبية الذي شرحناه آنفاً، ولكن أيضاً بعامل فراغي، يرتبـط جـزء

البور من الكاشف (ليس فقط BH_2–، ولكن أيضاً BHR– و BR_2– الأكبر) بسهولة أكبر إلى الكربون الأقل ازدحاماً في الرابطة المزدوجة. ونظراً لأن ذلك يقود إلى نفس التوجيه الذي يقود إليه العامل القطبي لوحده، فإنه ليس من السهل أن نقرر أي عامل هو المسيطر. ولكن يمكننا أن نتوقع ما يلي: كلما كبر حجم المتبادلات على الألكنات أصبح العامل القطبي أكثر أهمية.

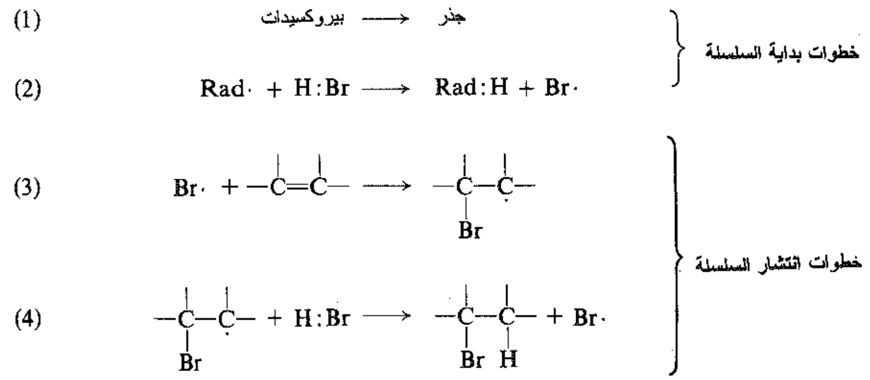
21.9 إضافة الجذر الحر. آلية الإضافة HBr المبادرة بالبيروكسيد

Free-radical addition. Mechanism of the peroxide-initiated addition of HBr

عند غياب البيروكسيدات، يضاف بروميد الهيدروجين إلى الألكنات بما يتوافق مع قاعدة ماركوفنيكوف، وعند وجود البيروكسيد فإن اتجاه الإضافة يكون معاكساً تماماً (انظر الفقرة 6.9).

لتفسير تأثير البيروكسيد هذا، اقترح كراشيك ومايو أن الإضافة تحدث وفق آليتين مختلفتين تماماً، إضافة ماركوفنيكوف بالآلية الالكتروفيلية التي ناقشناها سابقاً، وإضافة عكس ماركوفنيكوف بآلية الجذر الحر. تبدأ البيروكسيدات تفاعل الجذر الحر وفي غيابها (أو عند إضافة المثبطات، الفقرة 14.2) فإن الإضافة تتبع المسار الالكتروفيلي المعتاد.

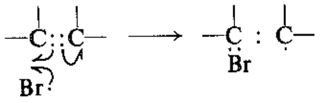
يكون لب الآلية هو أن الهيدروجين والبروم يضافان إلى الرابطة المزدوجة بشكل متساوٍ وليس بشكل متغاير، ويكون المركب المتوسط جذراً حراً وليس كربوكاتيوناً. وهذا التفاعل مثل تفاعل هلجنة الألكانات، تفاعل متسلسل يتضمن هذه المرة إضافة عوضاً عن الاستبدال.



ثم (3)، (4)، (3)، (4)، إلخ...

يعطي تفكك البيروكسيد (الخطوة 1) جذوراً حرة وفق تفاعل مألوف لدينا. لذلك فالجذر الحر المتشكل ليستولي على هيدروجين بروميد الهيدروجين (الخطوة 2) ليشكل ذرة بروم. يربط هذا البروم نفسه (في الخطوة 3) إلى أحد كربوني الرابطة المزدوجة، ويستخدم بفعله هذا الكترونه المفرد، وليس أحد الالكترونات π. ويبقى الكربون الآخر بالكترون مفرد وبذلك يتحول الألكن إلى جذر حر.

إضافة الجذر الحر



يشبه هذا الجذر الحر، الجذر الحر المتولد في البدء من البيروكسيد حيث يجرد هيدروجيناً من بروميد الهيدروجين (الخطوة 4). تتم الإضافة الآن، وتولد ذرة بروم جديدة لكي تحقق استمرار السلسلة. وكما في هلجنة الألكانات يحدث في كثير من الأحيان اتحاد جسيم فعال مع آخر أو يستولي عليه جدار وعاء التفاعل، فتتوقف عندئذ السلسلة عن النمو.

إن هذه الآلية تدعمها الحقائق جيداً. تشير بقوة حقيقة أن جزيئات قليلة جداً من البيروكسيد يمكن أن تغير توجيه إضافة العديد من جزيئات بروميد الهيدروجين إلى أن التفاعل يجب أن يكون متسلسلاً. وكذلك تدل على هذا حقيقة أن جزيئات قليلة جداً من المثبطات يمكنها أن توقف هذا التغير في التوجيه. وليس من المستغرب أن نجد أن نفس هذه المركبات هي مثبطات فعالة لكثير من التفاعلات المتسلسلة الأخرى. وعلى الرغم من أن الطراز الحقيقي لفعلها غير مفهوم، ولكن يبدو من الواضح أنها تكسر السلسلة ربما عن نتيجة تكوينها جذوراً غير فعالة.

يجب ألا نخلط بين تأثير البيروكسيدات التي تتشكل بفعل الأكسجين مع تأثيرات الأكسجين نفسه. فالبيروكسيدات تبادر تفاعلات الجذر الحر، في حين أن الأكسجين يثبط تفاعلات الجذر الحر (الفقرة 14.2).

تتضمن الآلية إضافة ذرة بروم إلى الرابطة المزدوجة، ولذلك تكون مدعومة بحقيقة أن إضافة ضد ماركوفنيكوف لا يسببها فقط وجود البيروكسيدات ولكن أيضاً التشعيع بضوء ذي طول موجة يستطيع تفكيك بروميد الهيدروجين إلى ذرات هيدروجين وبروم.

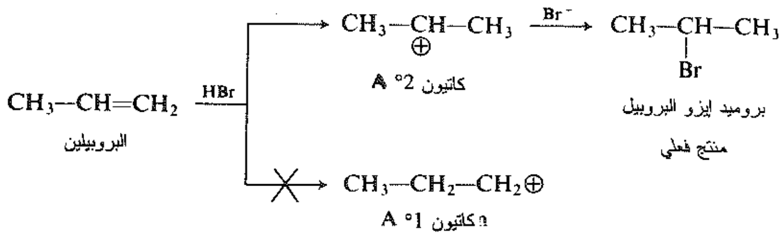
درست الإضافة المحفزة بالضوء إلى عدة ألكنات بمطيافية الطنين السبيني الالكتروني (ESR)، والتي لا يمكنها كشف وجود الجذور الحرة في تراكيز منخفضة وحسب، ولكنها تمدّنا أيضاً بمعلومات تتعلق بالبنية (الفقرة 23.17). أظهرت دراسة الجذور الحرة أنها موجودة بتراكيز وفيرة متوافقة بذلك مع الآلية.

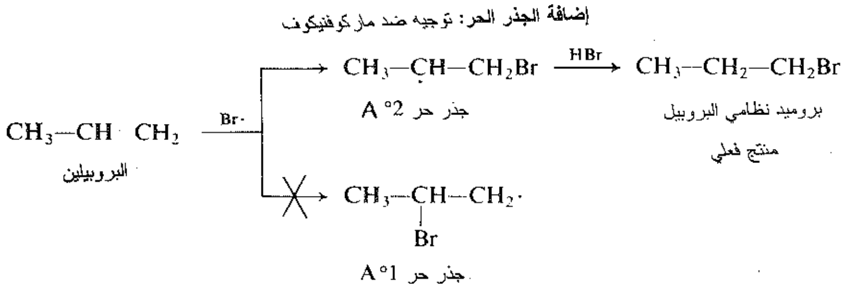
22.9 توجيه إضافة الجذر الحر Orientation of free-radical addition

الآن، كيف نستطيع أن نثبت حقيقة أن إضافة الجذر الحر لبروميد الهيدروجين تحدث بنفس توجيه الإضافة الالكتروفيلية؟ دعنا نقارن بين هذين النوعين من الإضافة إلى البروبيلين.

تعطي الإضافة الالكتروفيلية بروميد إيزو البروبيل، لأن كاتيون إيزو البروبيل يتشكل أسرع من الكاتيون نظامي البروبيل. هذا ما بيناه سابقاً، يكون كاتيون إيزو البروبيل الكاتيون الأكثر استقراراً. كما أن نفس العوامل التي تجعله مستقراً تجعل الحالة الانتقالية التي تقود إلى تشكله مستقرة (الفقرة 11.9).

الإضافة الالكتروفيلية: توجيه ماركوفنيكوف





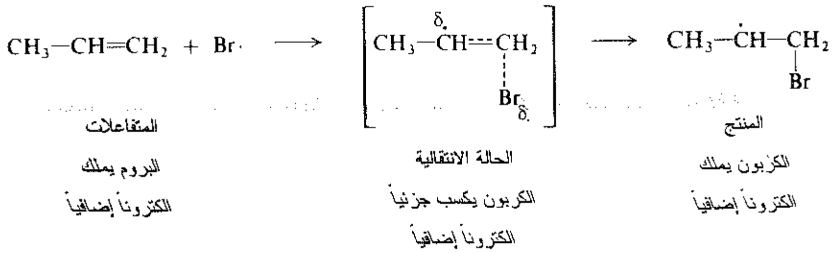
تعطي إضافة الجذر الحر مركب بروميد نظامي البروبيل لأن الجذر الحر الثانوي يتشكل أسرع من الأولي. الآن، لماذا يحدث ذلك؟ تدل دراسة إضافة عدد من الجذور الحرة المختلفة إلى عدد من الألكنات المختلفة على أن ذلك يتضمن ثلاثة عوامل:

(أ) استقرار الجذر الحر المتشكل.

(ب) العوامل القطبية.

(جـ) العوامل الفراغية

دعنا ننظر إلى كل عامل منها، مستخدمين إضافة الجذر الحر لـ HBr مثالاً. وكما نفعل دائماً عند مناقشة السرع النسبية، يجب علينا أن ندرس الحالة الانتقالية للتفاعل، ونرى كيف يمكن أن يتأثر استقرارها بكل عامل من هذه العوامل. دعنا نبدأ **باستقرار الجذر الحر المتشكل**. إن هذا العامل مألوف لنا سابقاً (الفقرة 26.3). تتشكل في الحالة الانتقالية رابطة بين البروم وأحد الكربونين بصورة جزئية. وتنكسر الرابطة π جزئياً ويكتسب الكربون الآخر جزئياً الالكترون المفرد الذي سوف يحمله في الجذر الحر المتوسط.

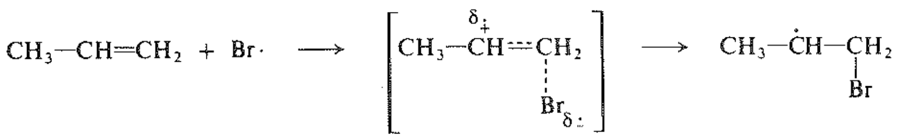


تمتلك الزمرة العضوية، والى درجة ما، خاصية الجذر الحر الذي ستنتهي إليه. وتكون العوامل التي تجعل الجذر الحر مستقراً نفسها التي تجعل الجذر الحر الابتدائي في الحالة الانتقالية مستقراً. وبالتالي، في مثالنا، يكون تشكل الجذر الحر الثانوي أسرع من تشكل الأولي لأنه أكثر استقراراً. عندئذ، يكون في هذا أحد التفسيرات التي توضح بشكل جلي أن سرعة التفاعل تعتمد على خاصيات الجذر الحر في الحالة الانتقالية.

بينت ملاحظات كثيرة جداً في مجالات أخرى من كيمياء الجذور الحرة بشكل جلي أن تفاعلات الجذور الحرة يمكن أن تتأثر - وفي بعض الأحيان تكون محكومة - بالعوامل القطبية. وعلى الرغم من أن الجذور الحرة تكون معتدلة، إلا أن لديها ميلاً معيناً لربح أو فقدان الالكترونات، وبالتالي تشترك في الخاصية مع الكواشف الالكتروفيلية أو النوكليوفيلية. وقد تكون تفاعلات الحالات الانتقالية قطبية، حيث يكتسب جزء الجذر الحر شحنة سالبة

أو موجبة جزئية على حساب الركيزة.

الآن وبسبب كهرسلبيتها، نتوقع أن تكون ذرة البروم الكتروفيلية. وفي الحالة الانتقالية، يتمسك البروم بأكثر من نصيبه من الالكترونات على حساب الألكن. وبالتالي تكون الحالة الانتقالية قطبية، ولا يكون لجزء الركيزة خاصية الجذر الحر فقط، بل أيضاً خاصية الكربوكاتيون.



الحالة الانتقالية

البروم يملك شحنة سالبة؛

الكربون يملك شحنة موجبة

يعتمد استقرار الحالة الانتقالية، وأيضاً سرعة التفاعل، على قدرة الركيزة ليس فقط على احتواء الالكترون المفرد، ولكن أيضاً على احتواء الشحنة الموجبة الجزئية.

وهكذا فإن العامل القطبي سوف يفضل التوجيه الذي يضع شحنة على الكربون الأقدر على احتوائها، في مثالنا، تكون إضافة Br إلى C–1 مفضلة، بسبب ظهور الشحنة الموجبة على C–2 بدلاً من C–1، ولأن خاصية الكربوكاتيون الثانوي أكثر استقراراً من الأولي.

وأخيراً، هنالك **العامل الفراغي**، تكون إضافة الجذر الحر إلى الكربون الطرفي C–1 أقل إعاقة من الإضافة إلى C–2، وتكون الحالة الانتقالية أقل ازدحاماً (قارن الفقرة 14.5) وبالتالي أكثر استقراراً.

في التفاعل الخاص الذي ندرسه هنا، أي إضافة الجذر الحر لبروميد الهيدروجين، من المتوقع أن تفضل العوامل الثلاثة تشكل نفس المركبات المتوسطة، وبالتالي تسبب نفس التوجيه، ويكون السؤال: ما هي الأهمية النسبية لكل عامل؟ وأيها، إن وجد، يكون العامل المسيطر؟

إن هذا سؤال تصعب الإجابة عنه. لا يوجد سوى القليل من الشك بشأن وجود كل من هذه العوامل. وبشأن سيطرة عامل منها في جملة معينة. من الواضح أن إضافة الجذر الحر إلى الديئنات المترافقة (المسألة 18.11) والستيرين (الفقرة 21.16) يسيطر عليها استقرار الجذر المتشكل. ومن المحتمل جداً أن يكون توجيه الإضافة لجذور ضخمة مثل CBr_3 محكوماً بالعوامل الفراغية. وإن إضافة جذور الكتروفيلية قوية مثل CF_3 محكومة بالتأثيرات القطبية الواضحة، وخصوصاً إذا كان الألكن يحتوي أيضاً على متبادلات ذات سحب الكتروني قوي ومتبادلات ذات ميول لمنح الالكترونات.

ولكن كل مثال من هذه الأمثلة هو حالة متطرفة: تشكل جذر مستقر جداً، الكاشف هو جذر ضخم جداً أو جذر عالي الالكتروفيلية. ماذا يخبرنا ذلك عن إضافة ذرة البروم - فقط لالكتروفيل معتدل وغير ضخم جداً – إلى ألكن بسيط، مع تشكل جذر ثانوي معتدل الاستقرار؟ لا يخبرنا إلا ربما بأن كل العوامل الثلاثة يمكن أن تكون فعالة معاً.

يتعين التوجيه في كل من الإضافة الالكتروفيلية والجذر الحر لبروميد الهيدروجين بالتشكل المفضل الأكثر استبدالاً سواء كانت كربوكاتيوناً أو جذراً حراً. وينعكس التوجيه ببساطة لأن الهيدروجين يضاف أولاً في التفاعل الالكتروفيلي ولأن البروم يضاف أولاً في تفاعل الجذر الحر.

23.9 إضافات الجذر الحر الأخرى Other free-radical additions

في السنوات التي تلت اكتشاف تأثير البيروكسيدات، وجدت عشرات الكواشف غير HBr (معظمها من قبل كراشيك) التي تضاف إلى الألكنات بوجود البيروكسيدات أو الضوء. وتكون مشابهة تماماً لآليات الجذر الحر المقبولة عموماً في مثل تلك التفاعلات أيضاً.

فمثلاً، من أجل إضافة رباعي كلوريد الكربون إلى الألكنات:

$$RCH{=}CH_2 + CCl_4 \xrightarrow{\text{بيروكسيدات}} R\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H-CH_2-CCl_3$$

اقترحت الآلية التالية:

(1) $\text{بيروكسيد} \longrightarrow \text{جذر}\cdot$

(2) $\text{جذر}\cdot + Cl{:}CCl_3 \longrightarrow \text{جذر}{:}Cl + \cdot CCl_3$

(3) $\cdot CCl_3 + RCH{=}CH_2 \longrightarrow R\dot{C}H-CH_2-CCl_3$

(4) $R\dot{C}H-CH_2-CCl_3 + Cl{:}CCl_3 \longrightarrow R\underset{\underset{Cl}{|}}{C}H-CH_2-CCl_3 + \cdot CCl_3$

ثم (3)، (4)، (3)، (4)،... إلخ

في الفقرة التالية نصادف مثالاً آخر لإضافة الجذر الحر: البلمرة التي لعبت دوراً أساسياً في خلق عصر البلاستيك الحالي.

مسألة 10.9 بوجود آثار من البيروكسيد أو تحت تأثير ضوء الأشعة فوق البنفسجية يتفاعل 1-الأوكتن مع:

(أ) $CHCl_3$ ليشكل 1،1،1-ثلاثي كلورو النونان.

(ب) $CHBr_3$ ليشكل 1،1،3-ثلاثي برومو النونان

(جـ) $CBrCl_3$ ليشكل 1،1،1-ثلاثي كلورو-3-برومو النونان

(د) $H\text{-}S\text{-}CH_2COOH$ (حمض ثيو غليكوليك) ليعطي $n\text{-}C_8H_{17}\text{-}S\text{-}CH_2COOH$

(هـ) الألدهيدات $R-\underset{\underset{H}{|}}{C}{=}O$ ، ليعطي الكيتونات $n\text{-}C_8H_{17}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$.

بين كل الخطوات لآلية محتملة لهذه التفاعلات.

مسألة 11.9 عند إضافة CCl_4 إلى الألكنات، $RCH{=}CH_2$، نحصل ليس فقط على $RCHClCH_2CCl_3$ ولكن أيضاً على $RCHClCH_2\underset{\substack{|\\ R}}{CH}CH_2CCl_3$ مستخدماً فقط أنواع التفاعلات التي صادفتها سابقاً، اقترح آلية لتشكل المنتج الثاني.

مسألة 12.9 في الظلام وفي درجة حرارة الغرفة، يمكن أن تحفظ محلولاً من الكلور في رباعي كلوريد الإيتيلين مدة طويلة دون حدوث تفاعل، لكن، عند تعريض المحلول لضوء الأشعة فوق البنفسجية يستهلك الكلور بسرعة، مع تشكل سداسي كلورو الإيتان، حيث تتشكل جزيئات عديدة من المنتج لكل فوتون من الضوء الممتص، يبطأ هذا التفاعل بشكل واضح عندما نقرقر الأكسجين في المحلول.

(أ) كيف تفسر عدم حدوث التفاعل في الظلام؟ (ب) أوضح كل خطوات الآلية المحتملة للتفاعل الكيميائي الضوئي. بين كيف تفسر هذه الآلية الحقائق، بما فيها تأثير الأكسجين.

24.9 بلمرة الجذر الحر للألكنات Free-radical polymerization of alkenes

عندما يسخن الإيتيلين تحت ضغط مع الأكسجين، نحصل على مركب مرتفع الوزن الجزيئي (نحو 20000)، وهو ألكن ذو سلسلة طويلة جداً. يتألف هذا المركب من وحدات كثيرة من الإيتيلين، ولذلك يدعى متعدد الإيتيلين. وهو مألوف لنا كمادة بلاستيكية تستعمل في التغليف.

$$nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow{O_2,\ \text{ضغط، حرارة}} \sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\sim$$

أو $(-CH_2CH_2-)_n$

متعدد الإيتيلين

يعد تشكل متعدد الإيتيلين مثالاً بسيطاً على عملية تدعى **البلمرة**، أي ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة معاً لتشكيل جزيئات كبيرة جداً. ويدعى المركب الذي يجمع هذه الجزيئات الكبيرة جداً **البوليمر** (من اليونانية بولي = كثير، ميروس = أجزاء). وتدعى المركبات البسيطة التي تصنع منها البوليمرات **مونومرات** (مونو = واحد).

تعطي بلمرة متبادلات الإيتيلين مركبات تحتوي بنيتها على سلسلة طويلة من **متعدد الإيتيلين**، ترتبط فيها المتبادلات عند مسافات منتظمة تقريباً. فمثلاً يعطي كلوريد الفينيل متعدد (كلوريد الفينيل) المستخدم في صنع أسطوانات الفونوغراف (الحاكي)، وفي الأنابيب البلاستيكية، والمعاطف المطرية عندما يلدّن مع إسترات ذات نقاط غليان مرتفعة، وستائر الحمام، وفي طلي المعادن وأقمشة المفروشات.

$$n\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH_2{=}CH} \xrightarrow{\text{بيروكسيدات}} \sim CH_2{-}\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}\sim$$

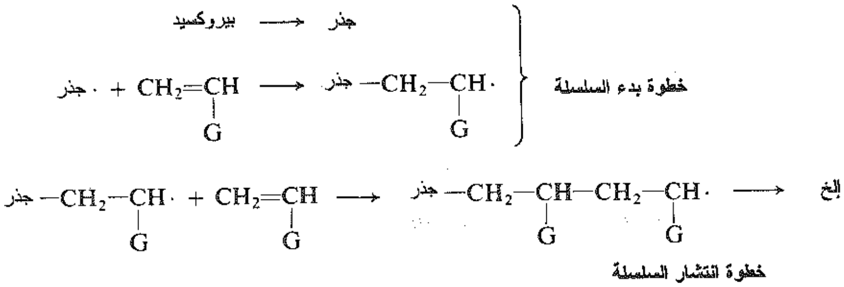
كلوريد الفنيل

أو $\left(-CH_2-\underset{\substack{|\\ Cl}}{CH}-\right)_n$

متعدد كلوريد الفنيل

يمكن أن ترتبط زمر أخرى كثيرة (مثـل $COOCH_3$–، CH_3–، C_6H_5–) إلـى كربونـي الرابطـة المزدوجـة. وتتبلمـر متبادلات الإيتيلين بسهولة أكبر أو أقل، وتعطي بلاستيكاً مختلف الاستعمالات، وتختلف خواصها الفيزيائية علـى نحـو واسع، ولكن عملية البلمرة وبنية البوليمر تبقى جوهرياً نفسها كما في الإيتيلين أو في كلوريد الفينيل.

تتطلب البلمرة وجود كمية قليلة من مبادر، ومن بين هذه المبادرات الشائعة البيروكسيدات، التي يكـون فعلهـا عـن طريق تفككها لتشكيل جذر حر. يضاف هذا الجذر إلى جزيء الألكن، وبفعله ذلك، يحرر جـذراً حـراً آخـر. يضـاف هذا الجذر إلى جزيء ألكن آخر محرراً جذراً أكبر، يضاف بدوره إلى جـزيء ألكـن آخـر، وهكـذا. وفـي آخـر الأمـر تتوقف السلسلة عن النمو بوساطة خطوات، مثل اتحاد جذرين، الأمر الذي يؤدي إلى استهلاك الجذور دون توليدها.



يعد هذا النوع من البلمرة، الذي يستهلَك في كل خطوة جسيم فعال وينتج فيه جسيم آخر مشابه مثالاً على البلمـرة بتفاعل متسلسل. سنصادف في الفصل 31 بلمرة بتفـاعل متسلسـل لا تحـدث بطريقـة الجـذور الحـرة، ولكـن بطريقـة الأيونات العضوية، أو ضمن الكرة التساندية لمعقدات المعادن الانتقالية. وسوف نصادف أيضاً البلمـرة بتفـاعل خطـوي وتتضمن سلسلة من التفاعلات يكون كل منها مستقلاً جوهرياً عن الآخر.

مسألة 13.9 أعط بنية المونومر الأكثر احتمالاً لتشكل كل من البوليمرات التالية:

(أ) الأورلون orlon (نوع من النايلون يستخدم في الخيوط والأقمشة) ~$CH_2CH(CN)CH_2CH(CN)$~;

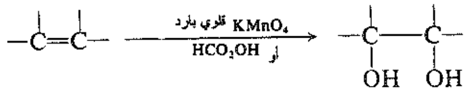
(ب) الساران saran (صفائح التغليف، أغطية المقاعد) ~$CH_2CCl_2CH_2CCl_2$~;

(جـ) التفلون teflon (مادة مقاومة كيميائياً) ~$CF_2CF_2CF_2CF_2$~.

مسألة 14.9 هل يمكنك اقتراح سبب لماذا يجب أن تحدث البلمرة بطريقـة (رأس إلـى ذيـل head to tail) التـي تعطي بوليمراً ذا زمرة متناوبة بانتظام؟

25.9 الهدركسلة. تشكل الديولات -1،2 Hydroxylation. Formation of 1,2–diols

تحول بعض الكواشف المؤكسدة الألكنـات إلـى ديـولات -1،2 أي كحـولات ثنائيـة الهيدروكسـي تحتـوي علـى زمرتي OH– عند كربونين متجاورين (تعرف أيضاً بالغليكولات). يعادل التفاعل إضافة زمرتي هيدروكسيل إلى الرابطـة المزدوجة.



1،2-ديول

نستخدم عموماً وفي معظم الأحيان من بين الكواشف المؤكسدة المتعددة التي تحدث الهدركسلة (أ) محلولاً قلوياً بارداً من برمنغنات البوتاسيوم، (ب) فوق الحموض مثل فوق حمض الفورميك (HCO_2OH).

ونظراً لكون البرمنغنات أحد أهم الكواشف المؤكسدة في الكيمياء العضوية، فإنه من المفروض أن نطلع الآن على بعض صفاتها العامة المميزة. البرمنغنات كاشف مؤكسد قوي، ونختار عند العمل بها الشروط بحذر ـ الحموضة، القلوية، درجة الحرارة، كمية الكاشف المستخدمة ـ لنتجنب عملية فوق الأكسدة التي تتعدى مرحلة تفاعل الأكسدة الذي نرغب فيه. والمشكلة الرئيسة التي تصادف هي الذوبانية، إذ على المرء في معظم الأحيان أن يجعل البرمنغنات الذوابة في الماء على تماس مع الركيزة غير الذوابة في الماء، زد على ذلك أن كثيراً من المذيبات المستخدمة عموماً لجمع الكواشف القطبية وغير القطبية بعضها مع بعض ـ الكحولات مثلاً ـ هي نفسها تتأكسد بالبرمنغنات. وقد حلت هذه المشكلة جزئياً في الوقت الحاضر باستخدام حفازات انتقال الطور (الفقرة 7.7). يمكن لأيونات الأمونيوم الرابعية أن تنقل أيونات البرمنغنات من الطبقة المائية إلى الطبقة اللامائية (لنقل البنزين وثنائي كلورو الإيتان) حيث تكمن الركيزة، ويمكن للإتيرات التاجية (الفقرة 19.13) أن تشكل معقداً مع أيونات البوتاسيوم وبالتالي تجعل البرمنغنات الصعبة ذوابة في البنزين، ويكون المنتج هو «البنزين الأرجواني» الكاشف المؤكسد الممتاز.

تحصل الهدركسلة بالبرمنغنات بتحريك الألكن في درجة حرارة الغرفة ومحلول البرمنغنات المائي معاً. والمحلول يمكن أن يكون معتدلاً ـ فينتج التفاعل OH^- ـ، ومن الأفضل أن يكون خفيف القلوية. ونحصل في بعض الأحيان على مردود أعلى باستخدام محاليل «البنزين الأرجواني». أهم ما يجب أخذه بالحسبان هو أن تكون الشروط اللازمة غير شديدة. ونتجنب الحرارة وإضافة الحمض، لأن مثل هذه الشروط الأكثر عنفاً تعزز الأكسدة اللاحقة للديولات المترافقة بتشطر الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون (الفقرة 26.9).

تحدث الهدركسلة بفوق حمض الفورميك بترك الألكن على تماس مع مزيج من بيروكسيد الهيدروجين وحمض الفورميك HCOOH عدة ساعات. نسخن المنتج بعدئذ مع الماء لحلمهة المركبات المتوسطة.

فمثلاً:

$$\underset{\text{الإيتيلين}}{3CH_2{=}CH_2} + 2KMnO_4 + 4H_2O \longrightarrow \underset{\text{1،2-الإيتان ديول}}{3\,\underset{OH}{CH_2}{-}\underset{OH}{CH_2}} + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$\underset{\text{البروبيلين}}{CH_3{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{HCO_2OH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{1،2-البروبان ديول}}{CH_3{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{OH}{CH_2}}$$

تعد هدركسلة الألكنات من الطرائق الأكثر أهمية في اصطناع الديولات -1،2 وتتميز بصورة خاصة بالمقدرة على التحكم الكيميائي الفراغي، عن طريق اختيار الكاشف المناسب (المسألة 1.10).

تكون الأكسدة بالبرمنغنات الأساس الذي يستند إليه اختبار تحليلي مفيد جداً يعرف باختبار باير Baeyer (الفقرة 27.9).

26.9 التشطر: تعيين البنية بالتدرك. التحلل الأوزوني

Cleavage: determination of structure by degradation. Ozonolysis

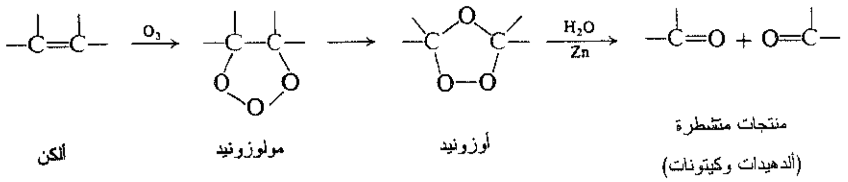
ناقشنا حتى الآن تفاعلات إضافة الألكنات. وسندرس في الفصل 11 تفاعلات استبدالها. ولكن هناك نوع ثالث من تفاعلات الألكن هو **التشطر** وهو تفاعل يحصل فيه كسر كامل للرابطة المزدوجة ويتحول جزيء الألكن إلى جزيئين أصغر منه.

إن الأوزون هو الكاشف التقليدي المستخدم لتشطر الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. يجري **التحلل الأوزوني** (التشطر بالأوزون) وفق مرحلتين: الأولى: إضافة الأوزون إلى الرابطة المزدوجة ليتشكل الأوزونيد، وفي الثانية حلمهة الأوزونيد ليعطي منتجات التشطر.

يمرر غاز الأوزون في محلول الألكن في قليل من مذيب خامل مثل رباعي كلوريد الكربون، يؤدي تبخر المذيب إلى الحصول على الأوزونيد على شكل زيت لزج. لا ينقى هذا المركب غير المستقر والمتفجر، ولكن يعالج مباشرة بالماء بوجود كاشف مرجع عادة.

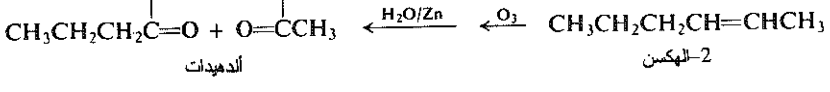
وفي منتجات التشطر يصادف الأكسجين المرتبط برابطة مزدوجة متصلاً مع كل ذرة كربون من ذرتي كربون الرابطة المزدوجة الأصلية.

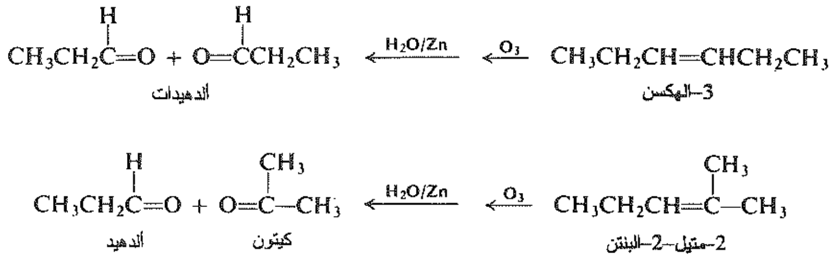
التحلل الأوزوني



تكون هذه المركبات التي تحتوي على الزمرة C=O ألدهيدات أو كيتونات، وقد صادفناها سابقاً كمنتجات أكسدة للكحولات (الفقرة 15.6). يكون دور الكاشف المرجع الذي هو عادة غبار الزنك، هو منع تشكل بيروكسيد الهيدروجين، الذي يمكن أن يتفاعل عند وجوده مع الألدهيدات والكيتونات (تحول الألدهيدات RCHO غالباً إلى الحموض RCOOH لسهولة فصلها).

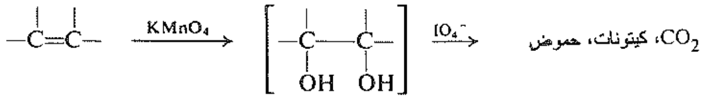
ويمكننا معرفة عدد وترتيب ذرات الكربون في هذه الألدهيدات والكيتونات بأن نعمل بشكل تراجعي لمعرفة بنية الألكن الأصلي. فمثلاً من أجل المماكبات الثلاثة للهكسيلنات:



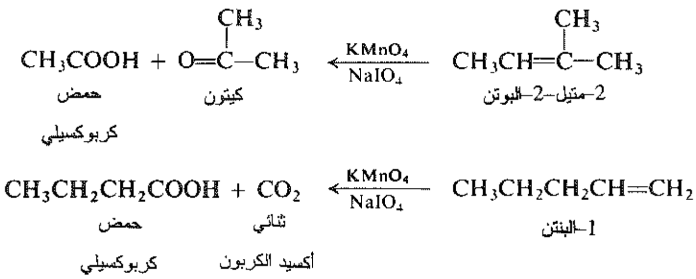


يعد **التدرُّك** أحد الطرائق العامة لتعيين بنية مركب غير معروف، أي يكسَّر المركب غير المعروف إلى عدد من الشظايا الأصغر، والأكثر سهولة في التمييز. ويعد التحلل الأوزوني إحدى الوسائل النموذجية للتدرك.

والطريقة الأخرى للتدرك تعطي عملياً نفس المعلومات، هي الأكسدة باستخدام بريودات الصوديوم ($NaIO_4$) بوجود كميات حفزية من البرمنغنات. هذا وسنجد أن البريودات تستخدم كثيراً لتشطر الديولات –2،1 (الفقرتان 22.18 و 6.34). وتحدث البرمنغنات هدركسلة للرابطة المزدوجة (الفقرة 25.9) معطية الديولات –2،1 وترجع هي نفسها إلى حالة المنغنات، بعد ذلك يقوم البريودات (أ) بتشطير الديول –2،1 و (ب) بأكسدة المنغنات رجوعاً إلى البرمنغنات، ويستمر التفاعل:



نحصل عادة على الحموض الكربوكسيلية، RCOOH، عوضاً عن الألدهيدات، RCHO، وتتأكسد الزمرة $=CH_2$ الطرفية إلى CO_2. فمثلاً:



مسألة 15.9 ما هي المنتجات التي تتوقعها من كل ديمرات إيزو البوتيلين (الفقرة 15.9) عند التشطر بـ (أ) التحلل الأوزوني، (ب) $NaIO_4/KMnO_4$.

27.9 تحليل الألكنات Analysis of alkenes

تكون الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون هي الزمرة الوظيفية في الألكنات، ولذلك للقول عن مركب غير معروف بأنه ألكن، يجب أن يقوم بالتفاعلات النموذجية للرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. ونظراً لوجود عدد كبير من هذه التفاعلات، يمكن أن نتوقع، في البداية، أنها عملية سهلة. ولكن دعنا ننظر إلى هذه المسألة بطريقة أكثر قرباً.

قبل كل شيء، أي من هذه التفاعلات الكثيرة يجب أن نختار؟ على سبيل المثال، إضافة بروميد الهيدروجين؟

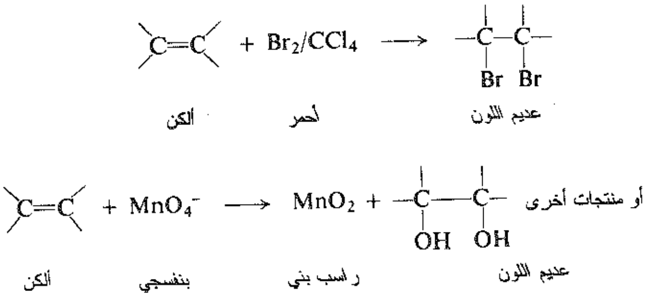
الهدرجة؟ لنتصور أننا في المختبر، ونعمل على الغازات والسوائل والمواد الصلبة، وفي دوارق وأنابيب اختبار وزجاجات.

يمكننا أن نمرر غاز بروميد الهيدروجين من خزان ضمن سائل غير معروف في أنبوب اختبار. ولكن ماذا سنرى؟ كيف يمكننا أن نعرف هل حدث تفاعل أم لا؟ عند قرقرة غاز عديم اللون ضمن سائل عديم اللون، هنالك احتمال تشكل سائل آخر مختلف عديم اللون أيضاً، كما أن هنالك احتمال ألا يتشكل شيء!

ويمكننا محاولة هدرجة المركب غير المعروف. وهنا، يمكننا القول إن بإمكاننا أن نتبين حدوث تفاعل أم لا. يظهر لنا انخفاض ضغط الهيدروجين حدوث تفاعل إضافة. هذا صحيح، ويمكن أن تكون الهدرجة مفيدة كأداة تحليلية، ولكن يجب تحضير حفاز ويجب أن نستخدم أجهزة معقدة جداً. ويمكن أن تستغرق العملية ساعات عديدة.

وفي أي وقت نستطيع فيه، نختار اختبار تفاعل مميز يحدث بشكل مناسب وسريع ويعطي تغيراً سهل الكشف. نختار اختباراً يحتاج دقائق قليلة وأنابيب اختبار قليلة، اختباراً يظهر لوناً معيناً، أو يزيل لوناً، أو يشكل موادَ مترسبة قابلة للذوبان.

تبين الخبرة أنه يجب توصيف الألكن بالصفة التي يحتويها، وهي إزالة لون كل من محلول البروم في رباعي كلوريد الكربون (الفقرة 12.9) ومحلول ممدد بارد ومعتدل من البرمنغنات (اختبار باير، الفقرة 25.9). يحدث كل من الاختبارين بسهولة، في الأول يزول اللون الأحمر، وفي الثاني يزول اللون البنفسجي ويتشكل عوضاً عن ذلك ثنائي أوكسيد المنغنيز البني:



بافتراض أننا اخترنا أفضل الاختبارات لتمييز الألكنات، دعنا ننتقل إلى سؤال آخر. نضيف محلول البروم في رباعي كلوريد الكربون إلى مركب عضوي غير معروف، ولنقل أن اللون الأحمر قد زال. ماذا يبين لنا ذلك؟ يدلنا فقط على أن المركب غير المعروف قد تفاعل مع البروم. وأنه قد يكون ألكناً. ولكن لا يكفي فقط أن نعرف أن نوعاً معيناً من المركبات قد تفاعل مع كاشف معطى، إذ يجب أن نعرف أيضاً ما هي أنواع المركبات الأخرى التي يمكن أن تتفاعل أيضاً مع ذلك الكاشف. في حالتنا الراهنة، يمكن أن يكون المركب غير المعروف ألكيناً أيضاً (من الممكن أيضاً أن يكون أي عدد من المركبات التي تخضع إلى استبدال سريع بالبروم، على كل حال، وفي هذه الحالة سينطلق بروميد الهيدروجين، ويمكن الكشف عنه بوساطة السحابة المتشكلة، عند النفخ فوق أنبوب الاختبار).

وبنفس الطريقة فإن إزالة لون البرمنغنات لا يثبت أن المركب هو ألكن، ولكن ما يبينه فقط هو احتواء المركب على بعض الزمر الوظيفية التي يمكن أن تتأكسد بالبرمنغنات. يمكن أن يكون المركب ألكناً، ويمكن أن يكون عوضاً

عن ذلك ألكيناً أو ألدهيداً أو أي عدد من المركبات التي يمكن أن تتأكسد بسهولة حتى أنه من الممكن أن يكون المركب ملوثاً بشائبة قابلة للتأكسد. فمثلاً، لا تتأكسد الكحولات في هذه الشروط ولكنها تحوي بعض الأحيان شوائب قابلة للأكسدة. يمكن أن ننفي هذا الأمر، عادة، بالتأكد من إزالة لون أكثر من نقطة أو نقطتين من الكاشف.

ونجد غالباً أن اختباراً يتناول صفة واحدة نادراً ما يثبت أن المركب غير المعروف هو مركب معين ما. من الممكن أن يحد هذا الأمر من عدد الاحتمالات، وبالتالي، فإن اتخاذ القرار النهائي يمكن أن يجري على أساس اختبارات إضافية. أو بشكل معاكس، إذا استبعدت بعض الاحتمالات مسبقاً، فإن اختباراً وحيداً يمكن أن يسمح بالقيام بالاختيار النهائي. لذلك يكون اختبار البروم أو البرمنغنات كافياً لتفريق الألكن عن الألكان أو عن هاليد الألكيل أو عن الكحول.

إن الاختبارات الأكثر استخداماً في تمييز الألكنات هي التالية: (أ) الإزالة السريعة للون البروم في رباعي كلوريد الكربون دون انطلاق HBr، ويستخدم هذا الاختبار أيضاً مع الألكينات. (ب) إزالة لون المحلول المائي البارد والمعتدل للبرمنغنات (اختبار باير)، يستخدم نفس الاختبار أيضاً مع الألكينات والألدهيدات. وكذلك نستفيد أيضاً من ذوبان الألكنات في حمض الكبريت المركز البارد، وهو اختبار تقوم به مركبات كثيرة أخرى، بما فيها تلك المركبات التي تحوي الأكسجين (تشكل أملاح ذوابة من الأوكسونيوم) والمركبات التي يكون من السهل سلفنتها (الفقرتان 12.16 و 11.24). لا تذوب الألكانات وهاليدات الألكيل في حمض الكبريت المركز البارد (يذوب حلقي البروبان بسهولة في حمض الكبريت المركز ولكنه لا يتأكسد بالبرمنغنات).

ومن بين المركبات التي تعاملنا معها حتى الآن، تذوب الكحولات والإسترات أيضاً في حمض الكبريت، ولكنها يمكن أن تفرق عن الألكنات نظراً لأن الكحولات والإسترات تعطي اختباراً سلبياً مع البروم في رباعي كلوريد الكربون واختباراً سلبياً مع كاشف باير - إذا حرصنا على ألا ننخدع بالشوائب -. تتأكسد الكحولات الأولية والثانوية بأنهيدريد الكروميك، CrO_3، في حمض الكبريت المائي، ويتحول اللون البرتقالي الصافي خلال ثانيتين إلى أزرق مخضر غير شفاف.

$$\underset{1°\ \text{أو}\ 2°}{ROH} + \underset{\text{برتقالي شفاف}}{HCrO_4^-} \longrightarrow \text{أزرق مخضر غير شفاف}$$

لا تعطي الكحولات التالية والإيترات نفس الاختبار، ولا حتى الألكنات. ولكن الألدهيدات تفعل ذلك، ولكن يمكن تفريقها بطرق أخرى (الفقرة 20.18).

مسألة 16.9 اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (إن وجدت) يمكنها التفريق بين: (أ) الألكن والألكان، (ب) الألكن وهاليد الألكيل، (جـ) الألكن وكحول ثانوي، (د) الألكن والإيتر، (هـ) الألكن والألكان وهاليد الألكيل والإيتر والكحول الثانوي. بين تماماً ماذا سوف تفعل أو ترى.

مسألة 17.9 بافتراض أن الاختبار مقصور على الألكان والألكن وهاليد الألكيل والكحول الثانوي والكحول الثالثي، ميز المركبات A، B، C، D، E على أساس المعلومات التالية:

المركب	عنصري كيفي	H_2SO_4	Br_2/CCl_4	$KMnO_4$	CrO_3
	تحليل				
A	—	غير ذواب	–	–	–
B	—	ذواب	–	–	+
C	Cl	غير ذواب	–	–	–
D	—	ذواب	+	+	–
E	—	ذواب	–	–	–

ما إن تدل خواص مركب مجهول على أنه ألكن حتى نستطيع القول إنه ألكن اعتماداً على خواصه الفيزيائية، ويتضمن ذلك طيف تحت الأحمر والوزن الجزيئي. يتحقق إثبات بنية مركب جديد بشكل أفضل بالتدرك: تشطر بالأوزون أو بالبريودات / البرمنغنات متبوعاً بتمييز الشظايا المتشكلة (الفقرة 26.9).

(سيناقش التحليل الطيفي للألكنات في الفصل 17، وخصوصاً في الفقرتين 5.17 و 20.17).

مسألة 18.9 اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (إن وجدت) يمكنها التفريق بين:

(أ) 2–برومو الإيتانول و 1،2–ثنائي برومو الإيتان.

(ب) 4–كلورو–1–البوتن و كلوريد نظامي البوتيل.

(جـ) 1–الهكسن و 2–الهكسانول.

(د) 1–كلورو–2–متيل–2–البروبانول و 1،2–ثنائي كلورو–2–متيل البروبان.

بين تماماً ماذا سوف تفعل وترى.

مسائل

1. أعط بنى وأسماء المنتجات (إن وجدت) المتوقعة من تفاعل إيزو البوتيلين مع:

(أ)	H_2 ،Ni	(ح)	HI (بيروكسيدات)	(س)	$KMnO_4$ قلوي بارد
(ب)	Cl_2	(ط)	H_2SO_4	(ع)	$KMnO_4$ ساخن
(جـ)	Br_2	(ي)	H_2O ،H^+	(ف)	HCO_2OH
(د)	I_2	(ك)	Br_2 ،H_2O	(ص)	O_3 ثم Zn ،H_2O
(هـ)	HBr	(ل)	$NaCl + Br_2$ (مائي)	(ق)	$Hg(OAc)_2$ ،H_2O ،$NaBH_4$
(و)	HBr (بيروكسيدات)	(م)	$H_2SO_4(\longrightarrow C_8H_{16})$	(ر)	$(BH_3)_2$ ،H_2O_2 ،OH^-
(ز)	HI	(ن)	إيزوبوتان + HF		

2. أي ألكن في كل زوجين تتوقع أن يكون أكثر تفاعلية تجاه إضافة H_2SO_4؟

(أ) الإيتيلين أو البروبيلين
(ب) الإيتيلين أو بروميد الفينيل
(جـ) البروبيلين أو 2–البوتن
(د) 2–البوتن أو إيزو البوتيلين
(هـ) كلوريد الفينيل أو 1،2–ثنائي كلورو الإتن
(و) 1–البنتن أو 2–متيل–1–البوتن
(ز) الإيتيلين أو CH_2=CHCOOH
(ح) البروبيلين أو 3،3،3–ثلاثي فلورو البروبن

3. أعط بنية وأسماء المنتجات المتوقعة من إضافة HI الى:

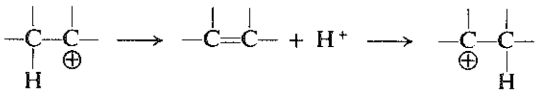
(أ) 2–البوتن
(ب) 2–البنتن
(جـ) 2–متيل–1–البوتن
(د) 2–متيل–2–البوتن
(هـ) 3–متيل–1–البوتن (منتجان)
(و) بروميد الفينيل
(ز) 2،3–ثنائي متيل–1–البوتن
(ح) 2،2،4–ثلاثي متيل–2–البنتن

4. ادرس إمكانية اصطناع ثماني مماكبات لكحولات البنتيل في المسألة 1 (أ) (من مسائل نهاية الفصل 6) في أوكسي الزأبقة - نزع الزأبقة والبوررة الهيدروجينية - الأكسدة. بين لكل كحول الألكن أو الألكنات (إن وجدت) التي يمكن أن يصنع منها بشكلها النقي، وطريقة الاصطناع المستخدمة في كل حالة.

5. فسر حقيقة أن إضافة $CBrCl_3$ بوجود البيروكسيدات تحدث بشكل أسرع إلى 2–إتيل–1–الهكسن منها عند الإضافة إلى 1–الأوكتن.

6. (أ) في محلول الكحول المتيلي (CH_3OH) يضاف البروم إلى الإيتيلين ليعطي ليس فقط بروميد الإيتيلين بل أيضاً $Br–CH_2CH_2–OCH_3$. كيف تفسر ذلك؟ اكتب معادلات كل الخطوات. (ب) توقع المنتجات المتشكلة في نفس الشروط عند الإضافة إلى البروبيلين.

7. كطريقة بديلة للخطوة الواحدة في انزياح الهيدريد–1،2 المشروحة في الفقرة 22.5 يمكن أن نفترض في ضوء التفاعلات التي درسناها في هذا الفصل أن الكربوكاتيونات تعيد ترتيبها وفق آلية مؤلفة من خطوتين، متضمنة مركبات متوسطة تشكل الألكن:



عندما (بتفاعل لم ندرسه بعد) يتولد كاتيون إيزو البوتنيل في D_2O المحتوي على D_3O^+، نحصل على الكحول ثالثي البوتيل غير حاوٍ على ديتريوم مرتبط إلى الكربون. كيف تسمح هذه التجربة باستبعاد آلية الخطوتين؟

8. عين الحموض والأسس (لويس أو لوري - برونستد) في كل من التفاعلات التالية:

(أ) $Li^+H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + Li^+OH^-$

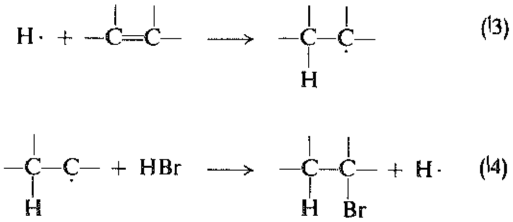
(ب) $(C_2H_5)_3B + NH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3\overset{-}{B}:\overset{+}{N}H_3$

$(BH_3)_2 + 2(CH_3)_3N \longrightarrow 2H_3\bar{B}{:}\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (جـ)

$2Li^+H^- + (BH_3)_2 \longrightarrow 2Li^+BH_4^-$ (د)

9. قدمت في الفقرة 21.9 آلية الجذور الحرة كآلية مناسبة لإضافة بروميد الهيدروجين. وبالتوافق التام مع الدليل المعطى آنذاك فإن هنالك الآلية البديلة التالية:

$Rad\cdot + HBr \longrightarrow Rad{-}Br + H\cdot$ (أ2)



ثم (أ3)، (أ4)، (أ3)، (أ4)، إلخ...

(أ) في الخطوتين (أ2) و (أ4) يجرد جذر الألكيل بروماً عوضاً عن الهيدروجين من بروميد الهيدروجين. هل هذه الآلية، بالاستناد إلى طاقات التفارق المتجانس للرابطة (الجدول 2.1) أكثر احتمالاً من (2) - (4) في الفقرة 21.9؟ فسر ذلك.

(ب) تظهر دراسة الطيف السبني الالكتروني ESR (الفقرة 21.9) أن الجذر الحر المتوسط المنتج من ألكن معين هو نفسه سواء أضيف إلى الرابطة المزدوجة HBr أو DBr (بروميد الديتريوم). اشرح كيف أن هذا الدليل يسمح بالقيام بالاختيار بين الآلية (أ2) - (أ4) والآلية (2) - (4).

10. (أ) اكتب كل الخطوات المتضمنة في إضافة HBr بالجذر الحر إلى البروبيلين.

(ب) اكتب كل الخطوات التي من الممكن تضمينها في إضافة HCl بالجذر الحر إلى البروبيلين.

(جـ) سجل ΔH لكل تفاعل في (أ) و (ب). افترض أن طاقات التفارق المتجانس للرابطة هي كما يلي: الرابطة π: 51 كيلو حريرة، R–Br °1: 69 كيلو حريرة، R–Cl °1: 82 كيلو حريرة، R–H °2: 95 كيلو حريرة، اقترح سبباً محتملاً لكون تأثير البيروكسيد ملاحظاً في HBr ولكن ليس في HCl.

11. عندما يسمح لإيزو البوتيلين والكلور بالتفاعل في الظلام في الدرجة 10°س بغياب البيروكسيدات فإن المنتج الرئيس ليس منتج إضافة إنما هو مركب كلوريد الميتالليل (3-كلورو-2-متيل-1-البروبن)، ولا تحدث قرقرة الأكسجين في مزيج التفاعل أي تغير.

أجري هذا التفاعل باستعمال إيزو البوتيلين الموسوم ([^{14}C-1]2-متيل-1-بروبن، $(CH_3)_2C{=}^{14}CH_2$) وجمع ما حصل عليه من كلوريد الميتالليل، ونقّي، وأخضع للتحليل الأوزوني. حصل عندئذ على الفورم ألدهيد $H_2C{=}O$ وكلورو الأسيتون ($ClCH_2COCH_3$)، وكانت الفعالية الإشعاعية بكاملها (97% أو أكثر) موجودة في كلورو الأسيتون.

(أ) أعط البنية بما في ذلك موضع النظير الموسوم في كلوريد الميتالليل الناتج. (ب) بين بالدليل، هل التفاعل أيوني أم بالجذر الحر. (جـ) باستخدام الخطوات التي تعرفها سابقاً فقط، لخص الآلية التي تفسر تشكل المنتج. (د) هل يمكنك

اقتراح سبب واحد ليكون إيزو البوتيلين أكثر ميلاً من 1- أو 2-البوتن للقيام خصوصاً بهـذا التفـاعل؟ (هـ) فـي شـروط مشابهة وبوجود الأكسجين يعطي 3،3-ثنائي متيل-1-البوتن بشكل غالب منتج الإضافة ولكن يعطـي أيضاً كميـة قليلـة من 4-كلورو-2،3-ثنائي متيل-1-البوتن. في ضوء إجابتك على (جـ) كيف تفسر هذا المنتج الثانوي؟

12. عندما يعالج بروميد الأليل مع البروم والماء يعطي بشكل رئيس (80%) الكحـول الأولـي، $CH_2BrCHBrCH_2OH$ على عكس ما يحصل في البروبيلين، الذي يعطي الكحول الثانوي $CH_3CHOHCH_2Br$. في ضوء المناقشة الـواردة في الفقرة 14.9. هل يمكنك أن تقترح تفسيراً لهذا الاختلاف في التوجيه؟

13. عندما يؤلكل الإيتيلين بـإيزو البوتـان بوجـود حمـض، لا نحصـل علـى نيـو الهكسـان $(CH_3)_3CCH_2CH_3$)، ولكـن نحصل بشكل رئيس على 2،3-ثنائي متيل البوتان. فسر بالتفصيل أسباب تشكل هذا المنتج.

14. ينحل نظامي بوتيل ثالثي بوتيل الإيتر في H_2SO_4 المركز البارد مثل المركبات الأخرى المحتوية على الأكسـجين، عند تركه مدة من الزمن تشكل طبقة الحمض غير الذوابة مادة هيدروكربونية عالية الغليان، تنفصل ببطء عن المحلـول. ماذا يمكن أن تكون هذه المادة، وكيف تتشكل؟

15. (أ) تعطي إماهة إما 2-متيـل-1-البوتـن أو 2متيـل-2-البوتـن نفـس الكحـول. أي كحـول تتوقـع أن يكـون؟ أوضـح بالتفاعلات كل الخطوات، علل إجابتك.

(ب) سمح لكل هذه الألكنات بالتفاعل بشكل منفرد مع HNO_3 المائي. وعند بلوغ الإماهة منتصفهـا، أوقـف التفـاعل وجمع الألكن غير المستهلك. وفي كل حالة، كان يحصل فقـط علـى الألكـن الأصلـي، دون وجـود أي ممـاكب مـن مماكباته.

كيف تفسر هذه النتائج؟ ما هو مغزى ذلك جوهرياً بالنسبة إلى آلية الإضافة الالكتروفيلية؟

16. أعط بنية الألكن الذي يعطي عند التحلل الأوزوني:

(أ) $CH_3CH_2CH_2CHO$ و HCHO

(ب) $CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CHO$ و CH_3CHO

(جـ) $CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$ فقط

(د) CH_3CHO و HCHO و $OHC\text{-}CH_2CHO$

(هـ) $OHC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$ فقط (فكر بعمق)

(و) ماذا يعطي كل من هذه الألكنات عند التشطر بوساطة $NaIO_4/KMnO_4$

17. صف اختباراً كيميائياً بسيطاً للتفريق بين:

(أ) إيزو البوتان وإيزو البوتيلين

(ب) 2-الهكسن وبروميد ثالثي البوتيل

(جـ) 2-كلورو البنتان و نظامي الهبتان

(د) كحول ثالثي البنتيل و 2،2-ثنائي متيل الهكسان

(هـ) ثنائي إيزو بروبيل الإيتر وثنائي ألليل الإيتر

(و) كحول نظامي البروبيل وكحول الألليل ($CH_2=CHCH_2OH$)

(ز) كحول ثانوي البوتيل و نظامي الهبتان

(ح) 1–الأوكتن و كحول نظامي البنتيل

(ط) بروميد الألليل و1–الهكسن

(ي) ثنائي فينيل الإيتر وثنائي إتيل الإيتر

(ك) الكحول ثالثي البوتيل وكلوريد ثالثي البوتيل و2–الهكسن

(ل) 2–كلورو الإيتانول و 1،2–ثنائي كلورو الإيتان و 1،2–الإيتان ديول

(م) كحول نظامي البنتيل و نظامي البنتان و 1–البنتن و بروميد نظامي البنتيل

تكلم بدقة عما يجب القيام به وما تراه (يعد التحليل العنصري الكمي اختباراً كيميائياً بسيطاً، ولكن ليس التدرك).

18. حدد بنى المركبات من A حتى J:

(أ) إيتيلين + Cl_2 (مائي) $\longrightarrow$ $A(C_2H_5OCl)$

$A + NaHCO_3$ (مائي) $\longrightarrow$ $B(C_2H_6O_2)$

(ب) إيتيلين + Cl_2 (مائي) $\longrightarrow$ $A(C_2H_5OCl)$

$A + HNO_3 \longrightarrow C(C_2H_3O_2Cl)$

$C + H_2O \longrightarrow D$

(جـ) كحول الألليل + $Br_2/CCl_4 \longrightarrow E(C_3H_6OBr_2)$

$E + HNO_3 \longrightarrow F(C_3H_4O_2Br_2)$

$F + Zn \longrightarrow G(C_3H_4O_2)$

(د) $CH_2=CH_2 + Cl_2/H_2O \longrightarrow A(C_2H_5OCl)$

$A + H_2SO_4$ + حرارة $\longrightarrow H(C_4H_8OCl_2)$

H + كحولي $KOH \longrightarrow I(C_4H_6O)$

(هـ) $CH_2=CHCH_2CH_2CH_2OH + Hg(OAc)_2 + H_2O$ ، ثم $NaBH_4 \longrightarrow J(C_5H_{10}O)$

19. يضاف مول واحد من الهيدروجين إلى الهيدروكربون K بوجود حفاز البلاتين ليشكل نظامي الهكسان. وعندما يؤكسد K بقوة بوساطة $KMnO_4$ يفصل حمض كربوكسيلي وحيد، يحتوي على ثلاث ذرات كربون. أعط بنية K وارسمها، وأوضح السبب بما في ذلك معادلات كل التفاعلات المتضمنة.

20. أعط بنية الألكن الذي ستبدأ به، والكواشف وأي شروط خاصة ضرورية لتحويل ذلك الألكن إلى كل من المنتجات التالية:

(أ) كحول ثالثي البوتيل (جـ) بروميد إيزو البوتيل (هـ) 2–متيل البنتان

(ب) يوديد إيزو البروبيل (د) 1–كلورو–2–متيل–2–البوتانول (و) 2،3–ثنائي متيل–2،3–البوتان ديول

21. مبتدئاً بالكحولات المؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل، أوضح كل الخطوات المحتملة لاصطناع كل مما يلي:

(أ) 1،2-ثنائي كلورو البروبان

(ب) 1،2-ثنائي كلورو البوتان

(جـ) 1،2-البروبان ديول

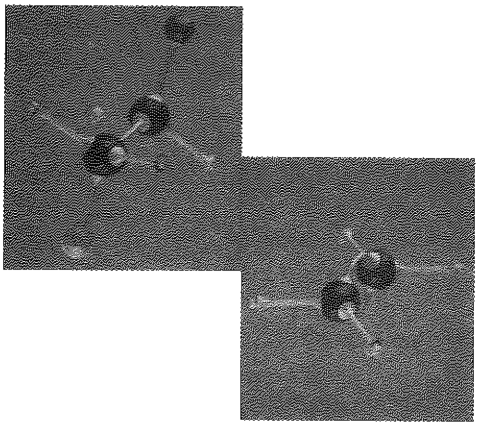
(د) 1-برومو-2-متيل-2-البروبانول

(هـ) إيزو البوتان

(و) إتيل إيزوبروبيل الإيتر

(ز) إتيل إيزوبروبيل الإيتر بطريقة ثانية

(تلميح: انظر المسألة 9.9)



10

الكيمياء الفراغية II — Stereochemistry II

التفاعلات الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية — *Stereoselective and stereospecific Reactions*

1.10 الكيمياء العضوية ثلاثية الأبعاد Organic chemistry in three dimensions

وسَّعت الكيمياء الفراغية، كما قلنا سابقاً، انتشار الكيمياء العضوية؛ وكلما نمت الكيمياء العضوية، نمت كذلك الكيمياء الفراغية. وقد ظهر، مع هذا النمو، شيء آخر وهو ازدياد إدراك مدى أهمية الكيمياء الفراغية، حقاً بالنسبة للكيمياء العضوية.

تعتمد الكيمياء العضوية على العلاقة بين البنية الجزيئية والخواص. تتضمن دراستنا الأساسية للتفاعلية الكيميائية، كما رأينا الأخذ في الحسبان الفروق الطاقية بين المتفاعلات والحالات الانتقالية؛ أي أننا نتفحص بنية هذه الجزيئات، ثم نقدر استقرارها النسبي.

والآن، ليست الجزيئات ذات صيغ ثنائية البعد موجودة في أرضية منبسطة خيالية. إنها أجسام ثلاثية الأبعاد، تدور حول ذاتها، تتصادم وتتفاعل في فراغ ثلاثي الأبعاد. فلا نستطيع فهم الجزيئات أو تفاعلاتها إلا إذا فهمناها في ثلاثة أبعاد. وتكون الكيمياء الفراغية هي فرع الكيمياء الذي يتعامل مع البنية الجزيئية في ثلاثة أبعاد.

تستطيع الكيمياء الفراغية، كما رأينا سابقاً، إعطاءنا صورة ثلاثية الأبعاد لتفاعل اتجاه الهجوم، وشكل الحالة الانتقالية. تعد الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون عالية التفاعلية، من جانب بسبب استواء أوجهها وتكون بذلك عرضة للهجوم. تتحدد التفاعلية في تفاعل S_N2، بشكل واسع، بفعل الازدحام حول الكربون الخماسي التكافؤ، في الحالة الانتقالية. وتستطيع الكيمياء الفراغية، غالباً، إعطاء معلومات أخرى، بشكل غير مباشر، وبصورة حسنة عن توقيت كسر رابطة مع تكون رابطة وعن طبيعة المركب المتوسط أيضاً.

يتم تفاعل S_N2، كما رأينا، مع انقلاب تام للتشكيل، وهذا لا يظهر، فقط، أن الهجوم يتم من الجهة الخلفية، بل يعطي دليلاً قوياً على أن التفاعل ذو خطوة وحيدة، مع توافت في كسر رابطة وتشكل أخرى.

وتحدث، من جهة أخرى، الكلورة الجذرية لألكان فعال ضوئياً مع رسمزة كلية، مشيرة إلى أن الرابطة كربون ـ هيدروجين على المركز الكيرالي، تنكسر قبل تكون الرابطة كربون ـ كلور. نصادف بين هذين الحدين في السلوك الكيميائي الفراغي، نوعاً ثالثاً هو الرسمزة الجزئية، في تفاعل S_N1، التي تعطي، ثانية، معلومات أساسية حول آلية التفاعل.

لكن الكيمياء الفراغية لا تقف عند هذا الحد، كما سنرى في هذا الفصل. وبهذا الفهم للآلية تأتي القدرة على التحكم في الكيمياء الفراغية للتفاعل، ويتضمن ذلك اختيار الكاشف المناسب واختيار الشروط والحفّاز، بحيث نحصل على منتجنا بالشكل الكيميائي الفراغي الذي نريد. وسوف نجد، مع تحرك الكيمياء العضوية لملء الهوة بينها وبين الكيمياء الحيوية، أن هنالك حاجة متنامية لهذا التحكم.

ناقشنا في الفصل الرابع، بأسلوب عام، اشتراك مماكبات فراغية في تفاعلات كيميائية وهي تفاعلات تتكون فيها المتماكبات الفراغية، وتفاعلات تستهلك فيها المتماكبات الفراغية. وقد اتخذ بعض مما تعلمناه شكل قواعد صعبة وسريعة وهي أنه إذا لم تنكسر رابطة مع المركز الكيرالي فإنه يجب أن ينحفظ التشكيل حول ذلك المركز؛ كما أن المتفاعلات العديمة الفعالية الضوئية تستطيع أن تعطي فقط منتجات عديمة الفعالية الضوئية. ومن جهة أخرى فقد كان كثير مما فعلنا ببساطة هو وضع حدود لما يمكن أو لا يمكن أن يحدث في بعض الحالات العامة.

(أ) عندما يتكون مركز كيرالي أو رابطة مزدوجة في جزيء ما، يجب أن ندرس إمكانية الحصول على التشكيلين كليهما حول المركز الكيرالي أو الرابطة المزدوجة. لكن لا يتكون في الواقع التشكيلان، دائماً؛ وتكون بعض التفاعلات انتقائية بين المنتجات المتماكبة فراغياً الممكنة وتعطي، فعلاً، عدداً أقل من العدد الأعظمي المحتمل.

(ب) قلنا أن المتماكبات الفراغية تتفاعل، عموماً، بصورة متشابهة، وحتى في بعض الحالات بصورة متطابقة إلا أن هذا ليس صحيحاً دوماً. فهناك تفاعلات يمارس فيها كل مماكب فراغي سلوكه النوعي الخاص، الذي يمكن أن يكون مختلفاً بشكل مثير، عن ذلك الذي لنظيره.

في هذا الفصل، سنتفحص، بعد ذلك، مفاهيم الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية. سوف ننطلق مما يمكن أن يحدث أو لا يمكن أن يحدث، في تفاعلٍ ما، إلى ما هو حادث في الواقع. ومع عملنا هذا، سوف ندرس الكيمياء الفراغية لصنفين أساسيين من التفاعلات التي عالجناها في فصول سابقة وهما تفاعلا الإضافة والحذف.

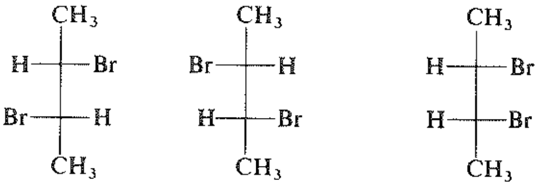
2.10 الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجينات في الالكنات. الإضافة المناضدة والمضادة.

Stereochemistry of addition of halogens to alkenes. *syn*– and *anti*– Addition

لنبدأ بالكيمياء الفراغية للإضافة، مستخدمين مثالاً على ذلك تفاعلاً مألوفاً هو إضافة الهالوجينات إلى الألكنات. سندرس في الفقرات التي تليها. ما تخبرنا إياه هذه الوقائع حول الآلية. تؤدي إضافة البروم إلى 2–البوتن، إلى 3،2–ثنائي برومو البوتان.

$$\underset{\text{2–البوتن}}{CH_3CH{=}CHCH_3} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{3،2–ثنائي برومو البوتان}}{CH_3{-}\underset{Br}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}{-}\underset{Br}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}{-}CH_3}$$

يتولد مركزان كيراليان في التفاعل، ويمكن للمنتج أن يكون على شكل شفع من المتخايلات الضوئية (I وII) ومركب ميزو (III) وهذا واضح على ضوء ما جاء في الفقرة 18.4.

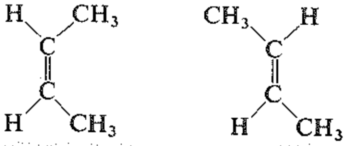


I (S,S) — II (R,R) — III ميزو

متخايلان ضوئيان

3،2–ثنائي برومو البوتان

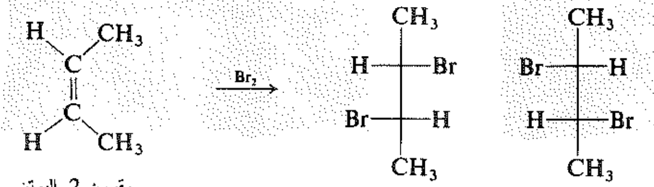
تكون المتفاعلات أيضاً، على شكل متماكبات فراغية وهي شفع من المتماكبات الهندسية هما مقرون ومفروق.



مقرون — مفروق

2–البوتن

إذا بدأنا من مقرون–2–البوتن فأي المنتجات المتماكبة فراغياً يمكن أن نحصل عليها؟ هل نحصل على مزيج منها جميعاً؟ كلا. يؤدي الألكن المقرون–إلى 3،2–ثنائي برومو البوتان الراسيمين فقط أي مزيج من I و II؛ ولا نحصل على شيء من المركب ميزو.

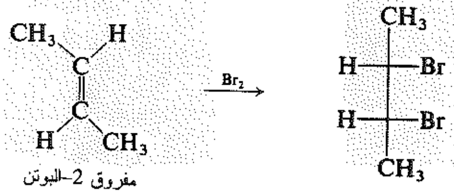


مقرون 2–البوتن — I — II

3،2–ثنائي برومو البوتان الراسيمي

منتج وحيد

التفاعل الذي يعطي مماكباً فراغياً واحداً (أو شفعاً من المتخايلات) بشكل مسيطر، من بين عدد من المماكبات الفراغية، يسمى تفاعلاً «انتقائياً فراغياً». لنفرض أننا بدأنا، الآن، بمفروق–2–البوتن. هل يؤدي هذا، كذلك، إلى ثنائي البروميد الراسيمي؟ كلا. يؤدي الألكن المفروق، إلى ميزو–2،3 ثنائي برومو البوتان.



مفروق 2–البوتن

ميزو–3،2–ثنائي برومو البوتان

منتج وحيد

يتعلق المنتج الذي نحصل عليه تماماً، بالمماكب الفراغي الذي نبدأ به. يسمى التفاعل الذي تتفاعل فيه جزيئات مختلفة من حيث الكيمياء الفراغية بأشكال مختلفة، تفاعلاً «نوعياً فراغياً».

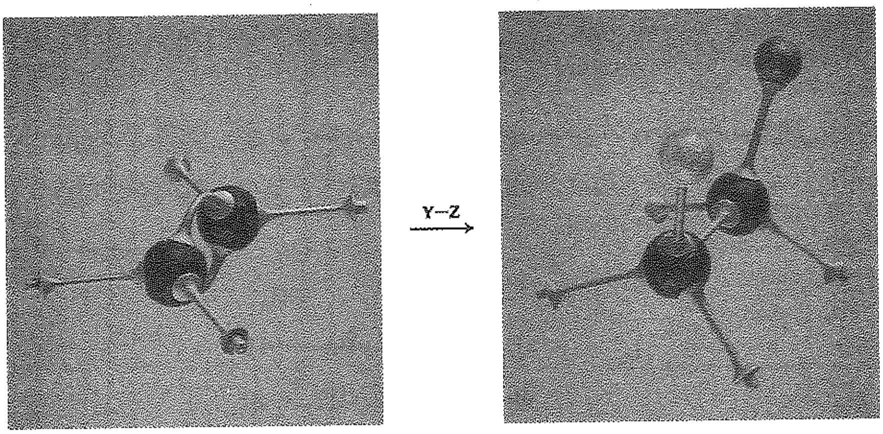
وتكون إضافة البروم إلى الألكنات انتقائية فراغية ونوعية فراغية.

نقول أن الإضافة انتقائية فراغية كلياً، لأننا نحصل، من أجل ألكن معين، على مماكب فراغي واحد، فقط (أو شفع من المتخايلات). ونقول أنها نوعية فراغية، لأن الألكنات المتماكبة فراغياً تتفاعل بشكل مختلف فهي تعطي منتجات مختلفة من حيث كيميائها الفراغية.

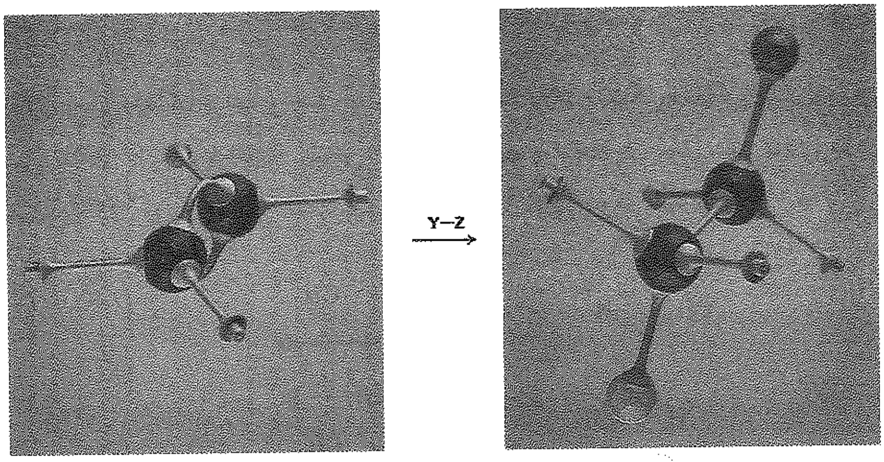
يستخدم التعبير «انتقائي فراغي»، كما سنرى في الفقرة 5.10، بمعنى واسع، لتشير إلى أي نوع من التمييز المبني على قواعد كيميائية فراغية بين جزيئات متفاعلات مختلفة.

تستخدم العبارتين «إضافة مناضدة» و«إضافة مضادة» لوصف الأنماط الممكنة للكيمياء الفراغية في تفاعلات الإضافة ليست هذه العبارات أسماء الآليات النوعية، ولكنها تشير، ببساطة، إلى الحقائق الكيميائية الفراغية: أي عندما ترتبط الزمر المضافة بالجهة نفسها، تكون الإضافة «مناضدة» أما إذا ارتبطت بجهتين متعاكستين بالنسبة للرابطة المزدوجة، تكون الإضافة «مضادة» (شكل 1.10).

إضافة «مناضدة»



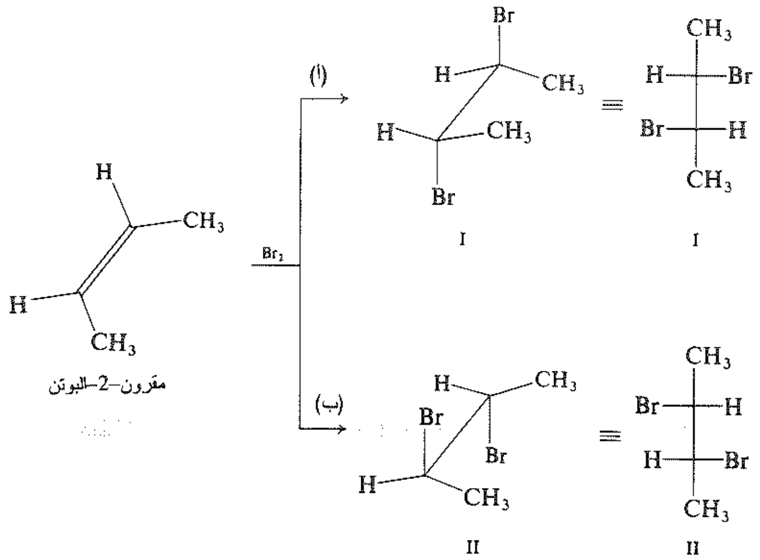
إضافة «مضادة»



الشكل 1.10 : الإضافة المناضدة والمضادة

تتضمن إضافة البروم إلى 2-البوتن الإضافة المضادة. لنرى إن كان الأمر كذلك. إذا بدأنا بمقرون-2-البوتن فإنه يمكننا ربط ذرتي البروم بجهتين متعاكستين للرابطة المزدوجة وفق أسلوبين مختلفتين. يعطي الارتباط كما في (أ) المتخايل I؛ ويعطي الربط كما في (ب) المتخايل II. وبما أن (أ) و (ب) متساويان، احتمالياً، بغض النظر عن الآلية، فإننا نحصل على مزيج راسيمي.

إضافة مضادة

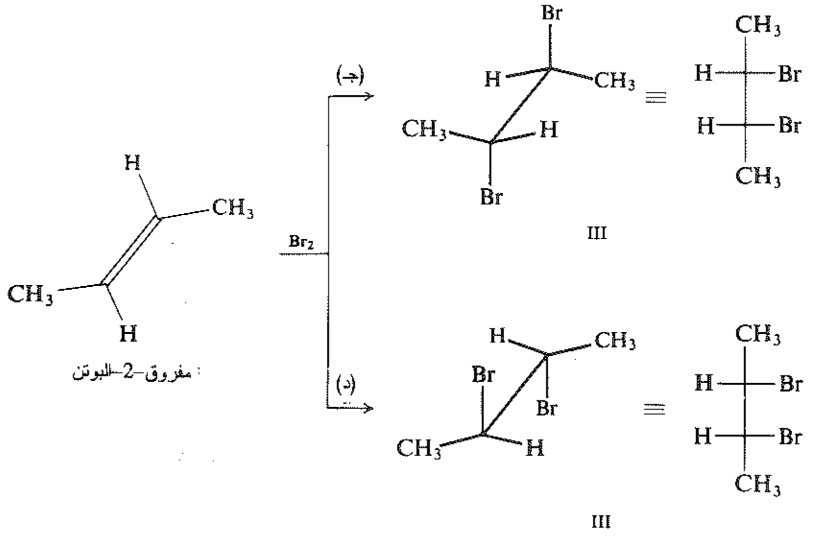


I و II متخايلان

3،2-ثنائي برومو البوتان الراسيمي

لنبدأ بمفروق-2-البوتن، نستطيع، ثانية، ربط ذرتي البروم إلى جهتين متعاكستين من الرابطة المزدوجة بأسلوبين مختلفين: كما في (جـ) و (د) ومهما يكن الأسلوب الذي نختاره، فإننا نحصل على III، الذي نميزه على أنه ميزو ثنائي البروميد.

إضافة مضادة



ميزو-3،2-ثنائي برومو البوتان

إن الإضافة المضادة هي القاعدة العامة لتفاعل البروم أو الكلور مع الألكنات البسيطة. سوف نصادف أمثلة أخرى لتفاعلات إضافة ذات انتقائية فراغية، بعضها مضادة وبعضها مناضدة.

مسألة 1.10 بمعالجة مقرون-2-البوتن بالبرمنغنات نحصل على 2،3-البوتان ديول ذي نقطة الانصهار 34°س ويعطى مفروق-2-البوتن في الشروط نفسها 2،3-البوتان ديول ذا نقطة الانصهار 19°س، المنتجان كلاهما غير فعال ضوئياً. عالج كما هو وارد في الفقرة (27.4) تحوّل الديول ذا نقطة الانصهار 19°س (وليس ذا نقطة الانصهار 34°س)، إلى جزيئين فعالين ضوئياً وبكميتين متساويتين ولكن بتدوير متعاكس.

(أ) ما هو تشكيل الديول ذي نقطة الانصهار 19°س؟ والديول ذي نقطة الانصهار 34°س؟

(ب) افترض أن هذه النتائج نموذجية (إنها كذلك)، ما هي الكيمياء الفراغية للهدركسلة بالبرمنغنات؟

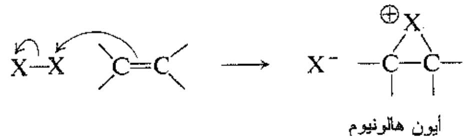
(جـ) تعطي معالجة الألكنات بفوق الحموض النتائج المعاكسة: الديول ذا نقطة الانصهار 19°س من مقرون 2-البوتن، والديول ذا نقطة الانصهار 34°س من مفروق-2-البوتن. ما هي الكيمياء الفراغية للهدركسلة بفوق الحموض؟

دعونا الآن نرَ ما يمكن أن تخبرنا به الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجينات، حول آلية هذا التفاعل.

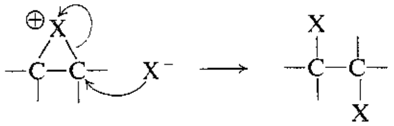
3.10 آلية إضافة الهالوجينات إلى الألكنات Mechanism of addition of halogens to alkenes

قلنا سابقاً (الفقرة 13.9) أن إضافة الهالوجينات إلى الألكنات يعتقد أنها تتم على خطوتين. في الخطوة (1) ينتقل هالوجين، دون شفعه الالكتروني، من جزيء الهالوجين إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون؛ فيتكون بذلك أيون هاليد وكاتيون عضوي. في الخطوة (2) يتفاعل الكاتيون مع أيون الهاليد مؤدياً إلى منتج الإضافة.

(1)



(2)



أوردنا في الفقرة (13.9) خمس حقائق تقدم دعماً لهذه الآلية، لكننا ناقشنا اثنتين منهما فقط.

(أ) تأثير بنية الألكن على التفاعلية.

(ب) تأثير النوكليوفيل المضاف على المنتجات المتشكلة.

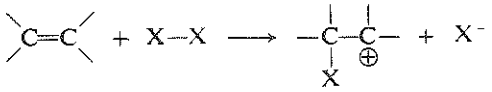
والآن، فإن طبيعة الكاتيون المتوسط هي التي تستحوذ اهتمامنا الرئيسي هنا. وكما أوضحنا فإن هذا الكاتيون هو أيون الهالونيوم وهو أيون حلقي حيث يرتبط الهالوجين فيه بالكربونين كليهما حاملاً الشحنة الموجبة. واستناداً إلى الحقيقتين (أ) و(ب) لوحدهما، يمكن أن يكون الكاتيون كربوكاتيوناً بسيطاً مفتوحاً وليس حلقياً.

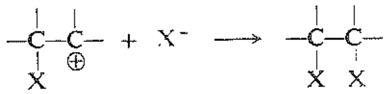
تعلمنا في الفقرة الأخيرة حقيقة أخرى:

(جـ) تنضم الهالوجينات مع انتقائية فراغية كاملة وفق الأسلوب المضاد.

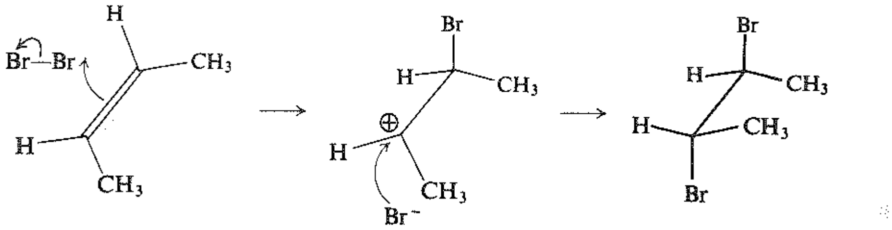
ما الذي يمكن أن تخبرنا به الكيمياء الفراغية هذه حول طبيعة المركب المتوسط؟

لنفترض أن التفاعل يجري أولاً عبر كربوكاتيون مفتوح.

(1) 

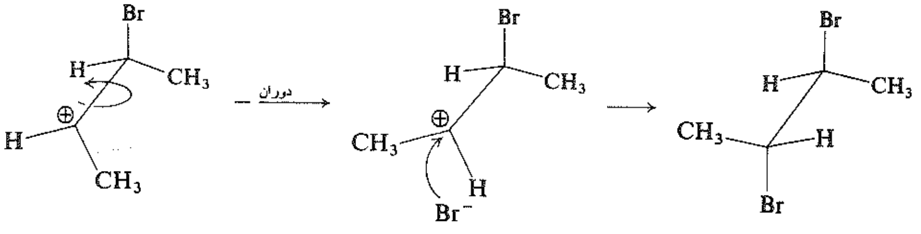
(2) 

هل تتوافق الكيمياء الفراغيــة الملحوظـة مـع آليـة تتضمـن تشـكل مثـل هـذا المتوسـط؟ لنسـتخدم ضـم البـروم إلـى مقرون-2-البوتن مثالاً علـى ذلـك. لنقـل أن البـروم المشـحون إيجابيـاً قـد انتقـل إلـى الوجـه العلـوي للألكـن، مكونـاً الكربوكاتيون (IV). بعدئذٍ، يهاجم أيون البروميد السالب، الوجه السفلي للكربون المشـحون إيجابيـاً، مكملـة الإضافـة المضادة؛ إن الهجوم من هذه الجهة مفضل، لأنه يسمح لذرتي البروم أن تكونا أبعد ما يمكـن عـن بعضهمـا بعضـاً فـي الحالة الانتقالية. (نحصل على المنتج الراسيمي: S،S-ثنائي البروميد كما هو مبين؛ R،R-ثنائي البروميد عبر ربط الـبروم الموجب بالنهاية القريبة لجزيء الألكن).



مقرون-2-البوتن — الكاتيون IV — (S,S)-3،2-ثنائي برومو البوتان

لكن هذه الصورة للتفاعل ليست مرضيــة لسببين. الأول يجـب علينـا لتوضيـح الانتقائيـة الفراغيـة الكاملـة للإضافـة افتراض أن الهجوم من الوجه السفلي للكاتيون ليس فقط مفضلاً، بل إنه الخط الوحيد للهجوم وهـذا مقنـع ولكـن ليـس محتملاً، وبخاصة من وجهة نظر حدوث تفاعلات أخرى للكربوكاتيونات (الفقرة 18.5). بعد ذلك، حتى إذا قبلنا هـذا الهجوم السفلي الخالص، فإننا نكون في مواجهة مشكلة ثانية. يحوّل الدروان حول الرابطة كربون ـ كربـون، الكـاتيون (IV) إلى الكاتيون (V)، في الكاتيون (V) لا يؤدي الهجوم من الجهة السفلية إلى ثنائي البروميد الراسيمي، بل إلى ميزو ثنائي البروميد ـ إنها بالفعل إضافة مناضدة وتعاكس الواقع.

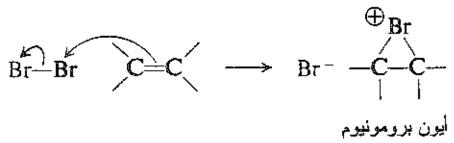


الكاتيون IV — الكاتيون V — ميزو-3،2-ثنائي برومو البوتان

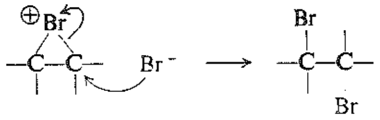
لاستيعاب حقائق الكيمياء الفراغية، إذن، علينا وضع فرضيتين حـول إضافة الهـالوجين: بعـد تكـون الكربوكـاتيون، يهاجمه أيون البروميد. (أ) قبل حدوث الدوران حول الرابطة البسيطة، (ب) من الجهــة البعيـدة، بشـكل اسـتثنائي، عـن الهالوجين الموجود في الكاتيون. ليسـت أي مـن هـاتين الفرضيتيـن محتملـة؛ فهمـا معـاً تجعـلان فكـرة الكربوكـاتيون المفتوح المتوسط صعبة القبول.

ولتعليل الكيمياء الفراغيـة الملحوظـة بشـكل أفضـل، قـام، عـام 1937، ي. روبرتـس وج. ي. كـامبل، مـن جامعـة كولومبيا باقتراح آلية أيون البرومونيوم التي ذكرناها آنفاً.

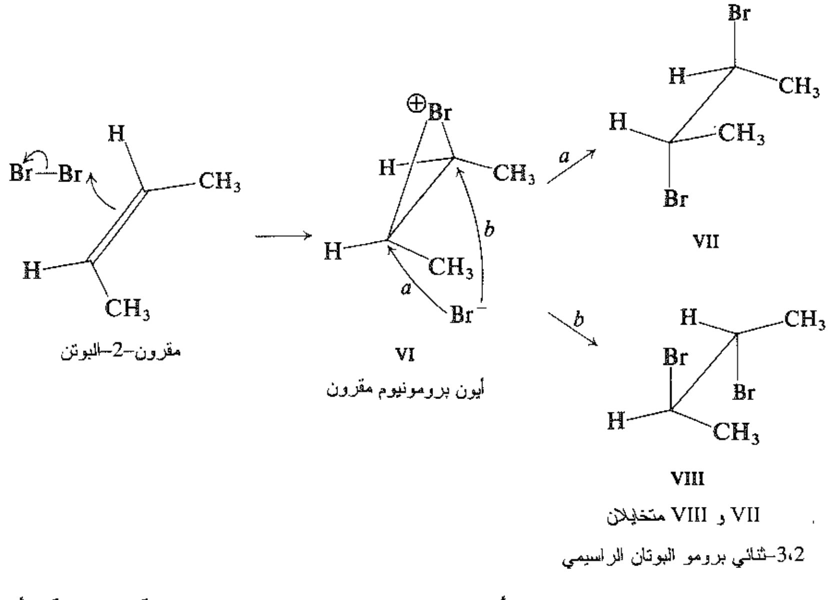
(1)



(2)



والآن، كيف تستطيع آلية أيون البرومونيوم، تفسير الإضافة المضادة؟ ندرس أولاً، باستخدام النماذج، إضافـة البـروم إلى مقرون–2–البوتن (الشكل 2.10).



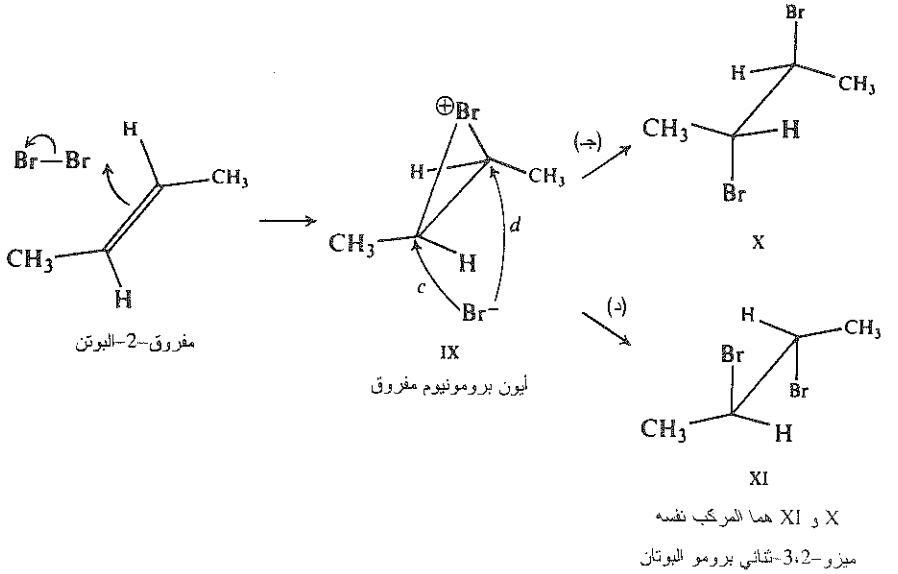
الشكل 2.10 : ضم البروم إلى مقرون–2–البوتن عبر أيون برومونيوم حلقي. هجوم مـن الجهـة المعاكسـة: (أ) و (ب) متساويان احتمالياً، ويعطيان متخايلين بكميات متساوية

يرتبط البروم الموجب، في الخطوة الأولى بأي من وجهي الألكن العلوي أو السفلي. دعنا نرَ مـا يمكـن أن نحصـل عليه إذا ارتبط البروم بالوجه العلوي. عندما يحدث هذا، تحاول ذرتا الكربون في الرابطة المزدوجة أن تكونا هرميتيـن، وتتحرك الهيدروجينات وزمر المتيل نحو الأسفل. وتبقى زمرتا المتيل متوضعتان بشكل متقابل بالنسبة لبعضهما بعضـاً، كما كانتا في الألكن. وبهذه الطريقة يتشكل أيون البرومونيوم VI.

يهاجم الآن أيون البروميد أيون البرومونيوم (VI). وتتكون رابطة جديدة كربون ـ بروم، وتنكسر رابطة قديمة كربون ـ بروم. هذا تفاعل مألوف وهو تبادل نوكليوفيلي يكون أيون البروميد فيه هو النوكليوفيل، ويكون البروم الموجب هو الزمرة المغادرة. وكما يمكن أن نتوقع يجري هجوم أيون البروميد من الجهة الخلفية؛ أي على الوجه السفلي للكايتون (VI)؛ بحيث تكون الرابطة المتشكلة عند ذرة الكربون واقعة في الجانب المعاكس للجانب الذي تقع فيه الرابطة المتحطمة. يحدث، إذن، انقلاب في التشكيل حول الكربون الذي يخضع للهجوم.

يمكن أن يجري الهجوم مع (VI) وفق المسار (أ) مؤدياً إلى البنية (VII) أو وفق (ب) مؤدياً إلى البنية (VIII). نحن نعرف أن (VII) و(VIII) متخايلان وبما أن الهجوم وفق (أ) أو (ب) يحتمل أن يكون متكافئاً فإن المتخايلين يتكونان بكميتين متساويتين، وعليه، ينتج مزيج راسيمي. ونحصل على النتائج ذاتها فيما لو ارتبط البروم الموجب، من البداية بالوجه السفلي لمقرون-2-البوتن (بيّن باستخدام النماذج، أن الأمر هو كذلك).

بعد هذا لنجر العملية نفسها على مفروق-2-البوتن (الشكل 3.10) يتكون أيون البرومونيوم (IX) هذه المرة ايضاً. ويؤدي الهجوم عليه وفق (جـ) إلى (X)؛ بينما يؤدي الهجوم عليه وفق (د) إلى (XI). إذا أدرنا، ببساطة، (X) أو(XI) حول الرابطة كربون ـ كربون، فإننا نميز، مباشرة، تناظر المركب. إنه ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان؛ إذن (X) و(XI) متطابقان. نحصل على النتائج ذاتها فيما لو ارتبط البروم الموجب بدايةً، بالوجه السفلي لمفروق-2-البوتن (بيّن باستخدام النماذج، أن الأمر هو كذلك).



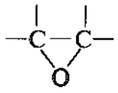
الشكل 3.10 : إضافة البروم إلى مفروق-2-البوتن عبر أيون برومونيوم. يعطي الهجوم من الجهة المعاكسة وفق (جـ) و(د) المنتج نفسه.

مسألة 2.10 (أ) ما هي العلاقة بين أيونات البرومونيوم المتكونة من ارتباط البروم الموجب إلى الوجه العلوي والوجه السفلي لمفروق-2-البوتن؟ ما هي نسبة تكونهما؟ (ب) أجب على السؤال ذاته من أجل مقرون-2-البوتن. (جـ) من أجل مفروق-2-البنتن (د) من أجل مقرون-2-البنتن.

مسألة 3.10 (أ) تنبأ عن منتجات إضافة البروم إلى مفروق-2-البنتن هل من المحتمل أن يكون أيون البروم، وفق المسارين، متساوياً؟ علل حقيقة أن المنتجات الحاصلة فعلاً غير فعالة ضوئياً. (ب) افعل الشيء ذاته من أجل مقرون-2-البنتن.

يقدم مفهوم أيون الهالونيوم حلاً لكلا المسألتين المتعلقتين بالكربوكاتيون المفتوح، إذ يمنع الجسر الهالوجيني الدوران حول الرابطة كربون - كربون، ويعيق في الوقت نفسه هجوم أيون البروميد بحيث يجعله يحدث كلياً من الجهة المعاكسة في المركب المتوسط. وهكذا، لا تعطِ الكيمياء الفراغية لإضافة الهالوجين، دعماً قوياً لآلية ذات خطوتين، فقط بل وتبيّن، بشكل لا تستطيع بنية أخرى فعله، إن هاتين الخطوتين هما أكيدتان تماماً.

إن مثل هذه المركبات المتوسطة الحلقية يمكن أن تؤدي إلى إضافة مضادة موضحة في تفاعل الهدركسلة بوساطة فوق الحموض (المسألة 1.10)، حيث أمكن عزل ودراسة مركبات متوسطة مضاهية وعلى جانب كبير من الأهمية تسمى بالإيبوكسيدات (الفصل 13).

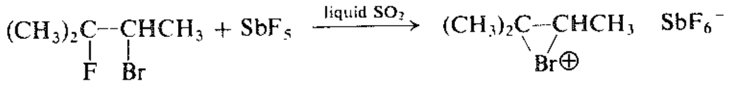


ايبوكسيد

كانت، إذن، أيونات الهالونيوم الحلقية، قد اقترحت أولاً ببساطة، بوضعها التفسير الأكثر منطقية للكيمياء الفراغية الملاحظة ومنذ ذلك الحين، اكتشفت دلائل مباشرة أخرى.

(د) الملاحظة المباشرة لأيونات الهالونيوم في شروط الحموضة القوية (superacid).

حضّر أولاه Olah، عام 1967 (الفقرة 16.5) كاتيونات، يشير طيف الطنين النووي المغناطيسي NMR لها، أنها في الحقيقة أيونات هالونيوم. نذكر منها على سبيل المثال:



يمكن أن تبدو فكرة أيون البرومونيوم أو الكلورونيوم، غريبةً بالنسبة لنا، بعكس أيونات الأوكسونيوم والأمونيوم المألوفة. يمكن أن نقول، أن ميل الهالوجين للمشاركة بشفع الكتروني ثم اكتساب شحنة موجبة ضعيفٌ بسبب الكهرسلبية العالية للهالوجينات. غير أن الدلائل والشواهد هنا، وكما سنرى، في حالات أخرى ـ تبين أن هذا الميل ملموس. ركّزنا اهتمامنا في حالة إضافة الهالوجين بهذه المسألة: أيهما أكثر استقراراً، الكربوكاتيون المفتوح الذي يملك فيه الكربون، فقط، سداسية إلكترونية، أم أيون الهالونيوم الذي تملك فيه (بالطبع، ما عدا الهيدروجين) كل ذرة ثمانية الكترونية كاملة؟ ليست المسألة بنوع الذرة التي توطن الشحنة الموجبة بشكل أفضل هي الهالوجين أم الكربون بل المسألة هي في إكتمال، أو عدم إكتمال، الثمانيات الالكترونية.

نجد في تكون أيون الهالونيوم، مثالاً آخر، من تلك الأمثلة التي تؤكد سلوك الكربوكاتيون وهو الحاجة إلى شفع الكتروني لإكمال ثمانية الكربون المشحون إيجابياً.

هنالك استثناءات لقاعدة الإضافة المضادة للهالوجينات، لكنها استثناءات مفهومة تماماً. إذا احتوى الألكن مبادلات تستطيع تثبيت الكربوكاتيون المفتوح ـ كما في كاتيون البنزيل، مثلاً (الفقرة 17.16) عندئذٍ تحدث الإضافة بانتقائية فراغية، قليلة أو معدومة. إذ يحصل

الكربون على الإلكترونات التي يحتاجها، ولكن بأسلوب مختلف.

سوف نتفحص في الفقرتين (2.29 ـ 4.29) جزءاً آخر من الدليل على وجود أيونات الهالونيوم:

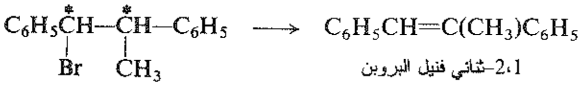
(هـ) الدور الذي تلعبه أيونات الهالونيوم في تأثير الزمر المجاورة.

4.10 الكيمياء الفراغية لتفاعل E2. الحذف المناضد -*syn* والمضاد -*anti*

Stereochemistry of the E2 reaction. *syn*– and *anti*– Elimination

لندرس، بعد هذا الكيمياء الفراغية للحذف، مستخدمين مثالاً على ذلك تفاعلاً آخر مألوفاً وهو نزع هالوجين الهيدروجين في شروط E2.

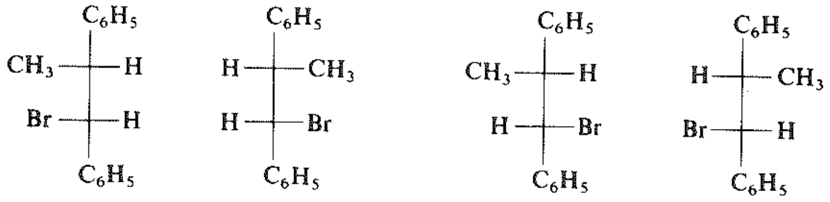
ندرس نزع هالوجين الهيدروجين من هاليد الألكيل، 1-برومو-1،2-ثنائي فنيل البروبان. (وكما رأينا في الفقرة 18.8 تكون زمرة الفنيل $-C_6H_5$، وهي زمرة هيدروكربونية عطرية خاملة في شروط التفاعل).



2،1-ثنائي فنيل البروبن

1-برومو-2،1-ثنائي فنيل البروبان

يحوي المركب مركزين كيراليين، ونستطيع، بسهولة، إيضاح إمكانية وجوده على شكل شفعين من المتخايلات هما (I) و(II)، ويسميان بالإريترو erythro وIII وIV ويسميان بالتريو threo يكون كل شفع من هذه التشكيلات متماكباً لا متخايلاً مع الشفع الآخر.

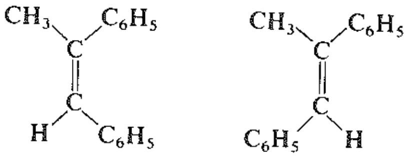


I II III IV

إريترو تريو

1-برومو-2،1-ثنائي فنيل البروبان

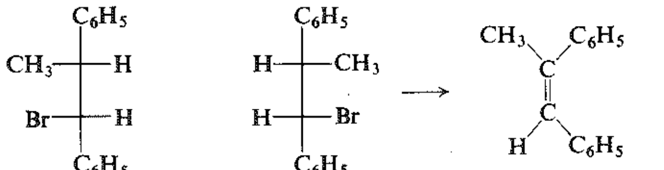
يوجد المنتج أيضاً، على شكل مماكبين فراغيين: شفع من المتماكبات الهندسية (*Z*) و (*E*).



(*Z*) (*E*)

2،1-ثنائي فنيل-1-البروبن

إذا بدأنا الآن بالهاليد «إريترو»، (I) و(II)، فإننا نحصل، فقط، على الألكن (*Z*).



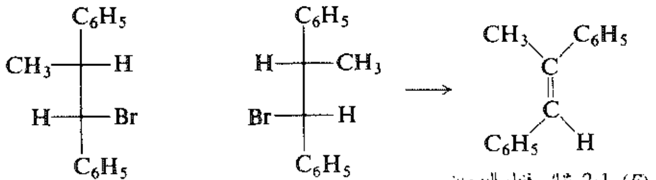
(Z)-2،1-ثنائي فنيل-1-البروبين

I II

إريثرو

1-برومو-2،1-ثنائي فنيل البروبان

وإذا بدأنا الآن بالهاليد «تريو»، (III) و (IV)، فإننا نحصل، فقط، على الألكن (E).



(E)-2،1-ثنائي فنيل البروبين

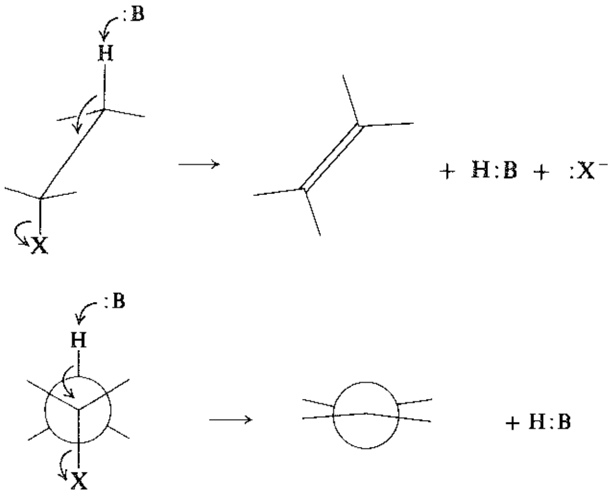
III IV

تريو

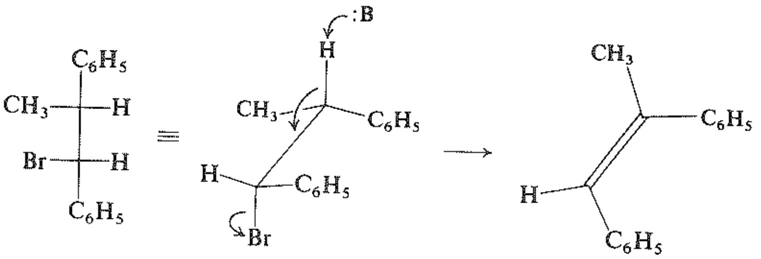
1-برومو-2،1-ثنائي فنيل البروبان

أظهرت دراسات أخرى أن هذه النتائج نموذجية، فقد أظهرت أن الحذف (E2) انتقائي فراغي ونوعي فراغي.

ولوصف أنواع الانتقائية الفراغية التي يمكن أن تلاحظ في تفاعلات الحذف، نستخدم مفهومي الحذف المناضد والحذف المضاد. ليست هذه التعابير أسماءً لآليات نوعية. إنها تشير، ببساطة، إلى حقائق كيميائية فراغية، أي أنه إذا كانت الزمر المحذوفة من الجهة نفسها فالحذف مناضد وإذا كانتا من جهتين متعاكستين، فالحذف مضاد وذلك بالنسبة للرابطة المزدوجة المتنامية (الشكل 4.10). وكما بيّن هذا المثال وغيره من الأمثلة العديدة الأخرى، فإن الحذف E2 يتضمن بصورة نموذجية حذفاً مضاداً: فالهيدروجين في الحالة الانتقالية، وكذلك الزمرة المغادرة، يوجدان في علاقة مضادة (انظر الفقرة 5.3) بشكل معاكس لليساري أو المخسوف.

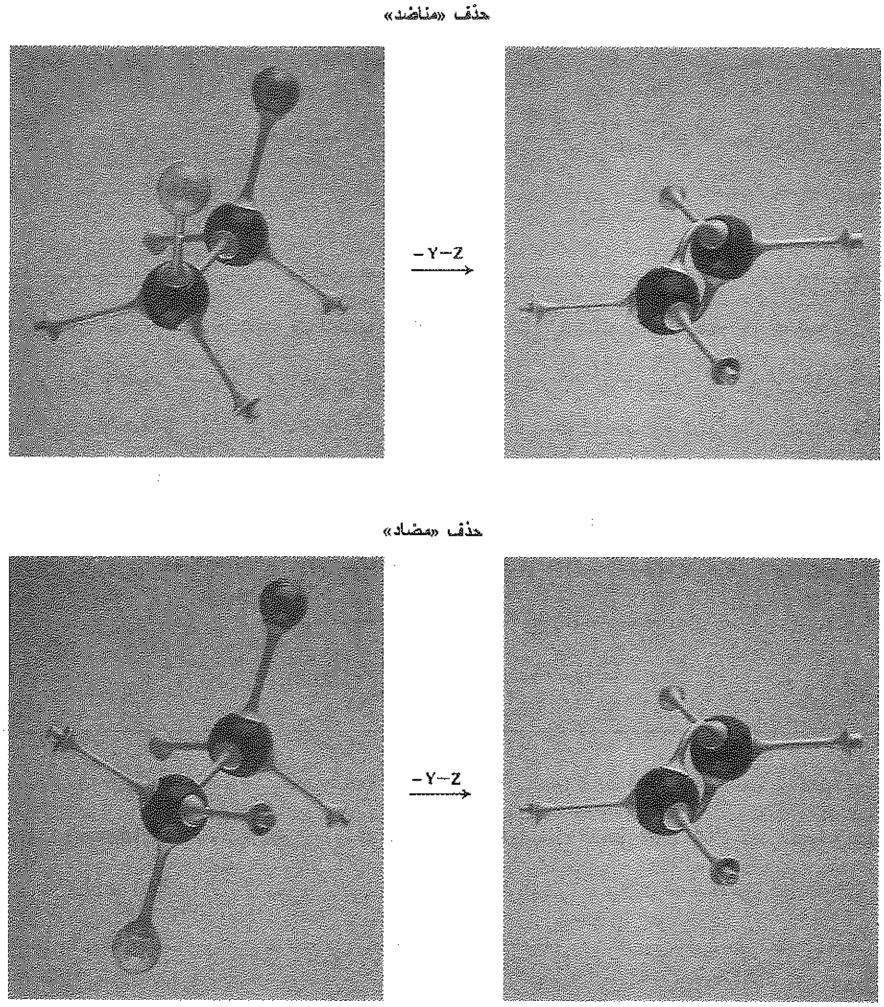


وهكذا، يعطي المماكب اللاّمتخايل (I) أو (متخايله II) الألكن (Z).



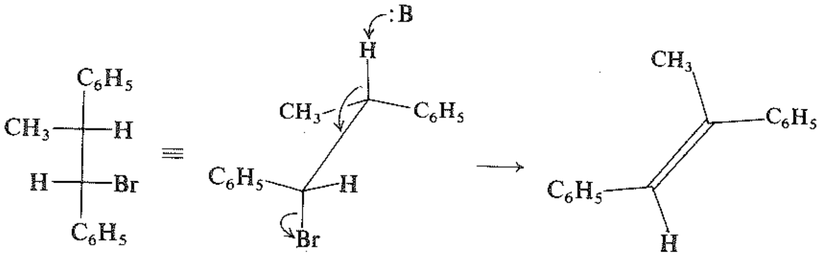
I

(Z)-1،2-ثنائي فنيل-1-البروبين



الشكل 4.10 : الحذف «المناضد» والحذف «المضاد»

ويعطي المماكب اللاّمتخايل (III) أو (متخايله IV) الألكن (E).



III

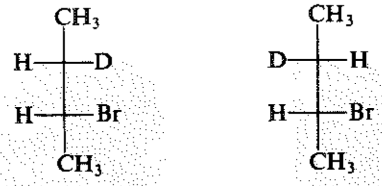
(E)-1،2-ثنائي فنيل-1-البروبين

شبهنا سابقاً (في الفقرة 15.8) (E2) بـ (S_N2) حيث يطرد هالوجين خارج الجزيء بنوع مـن الهجـوم النوكليوفيلـي حيث يكون النوكليوفيل الكربون -β الذي يستخدم الشفع الالكتروني المتبقـي بعـد رحيـل البـروتون، ويقـوم بتكويـن الرابطة π مع الكربون -α. وعلى هذا الأساس، يشير تفضيل الحذف المضاد إلى أن هجوم النوكليوفيل هذا، ويحـدث، بشكل مفضل، على وجه الكربون -α الأكثر بعداً عن الهالوجين الراحل وهذا الهجوم يشبه الهجوم المألوف من الجهـة الخلفية في الاستبدال النوكليوفيلي.

يمكن أن يكون تفضيل الحذف المضاد قوياً جداً، كما سنرى في دراستنا للمركبات الحلقيـة (الفقـرة 15.13). إلا أنـه، وكمـا سـنرى أيضاً، يمكن لتفاعلات E2 في ظروف معينة أن تحدث وفق الحذف المناضد. ومهما يكن من أمر، فإن الجزيئات تفعل عادة مـا هـو أسـهل بالنسبة لها.

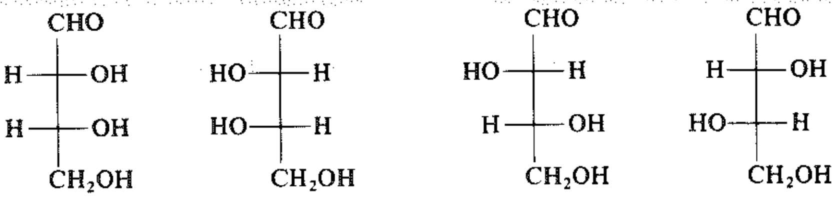
تتوافق الكيمياء الفراغية الملاحظة لتفاعلات الحذف هـذه، بشـكل كلـي، مـع الآليـة (E2). تشـير درجـة الانتقائيـة الفراغية العالية إلى تفضيل قوي لعلاقة فراغية خاصة بين الزمرتين الراحلتين ـ إنه أمر مفهوم تماماً إنهما ترحـلان بشـكل متوافق.

مسألة 4.10 عندما نعـالج بايتوكسـيد البوتاسـيوم C_2H_5OK فـي الإيتـانول C_2H_5OH، الممـاكب اللاّمتخـايل (V) (ومتخايله)، فإنهما يعطيان مقـرون-2-البوتـن دون خسـارة ديتـيريوم، ومفـروق-2-البوتـن دون خسـارة ديتـيريوم؛ ويعطي المماكب اللاّمتخايل (VI) (ومتخايله)، مفروق-2-البوتن، دون خسارة ديتيريوم. كيف يمكن تفسـير هـذه النتائج؟ ما هي الكيمياء الفراغية للحذف هنا؟



V VI

يستخدم الكيميائيون «إريترو» و«تريو»، بشكل شائع، للتمييز بين بعض المماكبات اللاّمتخايلة الحاوية كربونين كـيراليين إنهـا مشتقة من أسماء الألدوزات (aldoses) اللاّمتخايلة الإيرتروز والتريوز (الكربوهيدرات I، الفصل 34). إذا رسمنا الصيغ المتصالبة لهذه الألدوزات بحيث تكون الزمر الأكبر، في الأعلى وفي الأسفل، وتكون الهيدروجينات والهيدروكسيلات متوضعة في كلا الجانبين، نرى من الإريـتروز، أن المبادلات المتشابهة (لنقل الهيدروجينين) تتوضع في الجهة نفسها من الصيغة، وفي التريوز تكون متوضعة في جهتين متعاكستين.



إريترروز تريوز

وبالأسلوب نفسه تكون الهيدروجينات في المركب 1-برومو-1،2-ثنائي فنيل البروبان متوضعة على الجانب نفسه وتكون زمـر الفنيـل الكبيرة الحجم في الأعلى والأسفل وذلك في المتماكبات «إريترو»، وفي جهتين متعاكستين في المتماكبـات «تريـو». (لمسـاعدتك تذكـر أن: في «الإريترو» تكون القضبان الأفقية في ذات الجهة؛ وفي «التريو» تكون في جهتين متعاكستين).

5.10 التفاعلات النوعية الفراغية Stereospecific reactions

عرفنا التفاعل النوعي الفراغي على أنه تفاعل تتفاعل فيه جزيئات مختلفة بكيمياء نوعية مختلفة. لنلقِ نظرة أقرب إلى ما يعنيه هذا التعريف.

نعني «بجزيئات مختلفة كيميائياً فراغياً»، مماكبات فراغية وهي المتخايلات واللاّمتخايلات ونعني «بكونها تتفاعل بشكل مختلف» إنها تبدي أي اختلاف بالسلوك الكيميائي مهما يكن. تستطيع المماكبات الفراغية، في تفاعل نوعي فراغي، أن:

(أ) تؤدي إلى مماكبات فراغية مختلفة بوصفها منتجات.

(ب) تتفاعل بسرع مختلفة، وفي بعض الحالات يكون الأمر جدياً بحيث يتفاعل أحد المماكبات الفراغية مباشرة بينما لا يتفاعل الآخر بتاتاً.

(جـ) تتفاعل وفق مسارات مختلفة معطية منتجات من أنواع مختلفة.

تسمى النوعية الفراغية تجاه المتخايلات بالنوعية التخايلية enantiospecificity. وتستطيع المتخايلات، في تفاعلات مع كواشف غير كيرالية، إظهار الفرق فقط: (أ) فهي تستطيع إعطاء مماكبات فراغية مختلفة بوصفها منتجات، كما في التفاعل S_N2، ولكن مع كل الاعتبارات الأخرى، عليها أن تتفاعل بشكل متطابق أي بسرع متطابقة لإنتاج مركبات متطابقة، ما عدا ما يتعلق بكيميائيتها الفراغية.

وبالمقابل، يمكن أن تظهر المتخايلات، في تفاعلات مع كواشف فعالة ضوئياً ـ أو في وسط كيرالي من أي نوع كان ـ جميع اختلافات السلوك التي صنفناها. صادفنا نوعية تخايلية في تحليل خلائط راسيمية باستخدام كواشف فعالة ضوئياً (الفقرة 27.4). لقد أعطت، هناك، منتجات مختلفة من حيث كيميائيتها، الفراغية (ليست متخايلات كما في تفاعل S_N2، بل مماكبات لامتخايلة).

تفرق الأنظمة الحيوية، كما رأينا (الفقرة 11.4)، بين المتخايلات بشكل حاد. تستجيب العضوية الحية لمتخايل واحد فقط من المتخايلين أو لنقل، أنها تستجيب بشكل مختلف بالنسبة للإثنين، وحيث يُستقلب واحد فقط، أو يعمل كهرمون أو مخدّر، أو يعطي الطعم الحلو، وهكذا. تتعلق، الآن، الفعالية الحيوية، في التحاليل الأخيرة، بتفاعلات كيميائية في العضوية الحية، وهي في هذه الحالة، تفاعلات تجري مع واحد من المتخايلين أو مع الآخر. يكون التفريق نتيجةً لنوعية تخايلية كاملة في هذه التفاعلات. تكون مثل هذه النوعية التخايلية القاعدة لتفاعلات لا حصر لها، تحدث في وسط كيرالي توفره أنزيمات (خمائر) فعالة ضوئياً، في العضوية الحية.

عللنا سابقاً هذا التناقض في السلوك تجاه كواشف غير فعّالة وفعّالة ضوئياً. استناداً إلى الواقع، يبدو أن المتخايلات، سواء قارنا المتفاعلات أم قارنا الحالات الانتقالية تكون متساوية الطاقة وتكون المماكبات اللاّمتخايلة غير متساوية الطاقة (الفقرة 11.4).

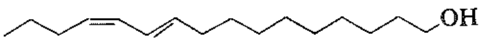
تسمى النوعية الفراغية تجاه اللاّمتخايلات بالنوعية اللاّتخايلية diastereospecifity. تختلف اللاّمتخايلات بجميع السبل التي ذكرناها أعلاه، سواء كان الكاشف فعال ضوئياً أم عديم الفعالية الضوئية. واقعياً، يكون الاختلاف في سرعة التفاعل هو القاعدة من أجل اللاّمتخايلات (الفقرة 17.4)؛ تتفاعل اللاّمتخايلات دائماً، بشكل نوعي فراغي، على الرغم من أن ذلك يكون فقط إلى درجة ما.

رأينا آنفاً (الفقرة 17.4) لماذا يجب أن يكون الأمر كذلك. بما أن اللاّمتخايلات ليست متطابقة ولا متخايلة في مرآة فإنها تكون ذات طاقة مختلفة. في تفاعلات يقوم بها اللاّمتخايلان تكون مجموعتا المتفاعلات والحالات الانتقالية لا تخايلية، وعليه، لن تكون ــ إلا بصدفة محضة ـ متساوية في الطاقة. وستكون قيم E_{act} مختلفة وكذلك ستكون سرع التفاعلات.

تفحصنا، للتو، أمثلة على النوعية اللاّتخايلية، بالتفصيل فوجدنا اختلافات في السلوك بين متماكبات هندسية؛ واختلافات في السلوك بين لامتخايلات تشكيلية، أي مركبات تحوي أكثر من مركز كيرالي واحد. وسوف نصادف العديد من الأمثلة الأخرى.

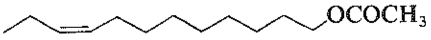
تكون التفاعلات في الأنظمة الحيوية عالية النوعية الفراغية ليس فقط تجاه المتخايلات، بل كذلك تجاه اللاّمتخايلات أيضاً بما في ذلك المتماكبات الهندسية. هذه حقيقة خاصة بفعل «الفيرومونات pheromones»، والتي هي عبارة عن مركبات تنتجها العضوية بهدف الوصل مع عضويات أخرى من نفس النوع لالتقاط أعضاء من الجنس المعاكس؛ لنشر الخوف؛ لتحديد رائحة الطعام؛ أو ببساطة لحمل رسالة، «لنشملهم جميعاً معاً».

(تستطيع أن تمتد هذه الاتصالات لمسافات محسوسة فيتلقى ذكر الفراش مثلاً إشارة الأنثى من مسافة ميل!). يوجد، على سبيل المثال، أربعة مماكبات هندسية لمركب 10،12–الهكساديكاديئن–1–أول واحد منها، فقط وهو المماكب (Z12,E10) يكون التجاذب الجنسي الذي تصنعه أنثى فراشة الحرير ــ وهو جاذب للذكر أكثر بملايين المرات من أي من المماكبات الأخرى، ويُجتذبُ ذكر فراش العليق بوساطة أسيتات (Z)–9–الدودكن–1–يل، ويجتذب ذكر فراشة الصنوبر الأوروبي بوساطة المماكب (E) للمركب نفسه ويلغى هذا التجاذب كلياً، بوجود، 3% فقط من المماكب (Z). يؤدي تحريك الرابطة المزدوجة عبر موقع واحد، يعطي أسيتات (Z)–8–الدودكن–1–يل الذي هو الجاذب الجنسي لفراشة الثمار الشرقية ولكن بوجود 7% فقط من المماكب (E)؛ ويكون المماكب (Z) النقي، غير فعال البتة. (إن الحاجة إلى مزيج معين بدقة من المماكبات الفراغية، كثيرة الشيوع).



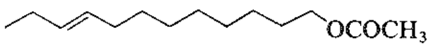
(Z12,E10)–10،12–الهكساديكاديئن–1–ول

جاذب جنسي لذكر فراشة الحرير



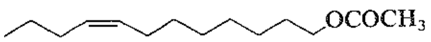
أسيتات (Z)–9–الدودكن–1–يل

جاذب جنسي لفراشة العنب



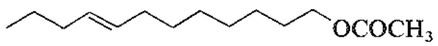
أسيتات (E)–9–الدودكن–1–يل

جاذب جنسي لفراشة الصنوبر الأوروبية



أسيتات (Z)–8–الدودكن–1–يل

(%93)



أسيتات (E)–8–الدودكن–1–يل

(%7)

جاذب جنسي لفراشة الفواكه الشرقية

6.10 الانتقائية الفراغية مقابل النوعية الفراغية

Stereoselectivity *vs.* stereospecificity

يكون العديد من التفاعلات، مثل إضافة البروم، انتقائي فراغي ونوعي فراغي. إلا أن هذا ليس صحيحاً دائماً. إذ تكون بعض التفاعلات انتقائية الفراغية ولا تكون نوعية الفراغية حيث يكون مماكب فراغي واحد معين، هو المنتج المسيطر بغض النظر عن الكيمياء الفراغية للمتفاعل، أو بغض النظر عن أي متفاعل حتى لو كان موجوداً على شكل مماكبات فراغية.

تكون بعض التفاعلات نوعية فراغية ولا تكون انتقائية فراغية. يمكن أن تتفاعل متماكبات فراغية بسرع مختلفة جداً ولكنها تؤدي إلى ذات المتماكبات الفراغية منتجاً للتفاعل ـ أو تؤدي إلى منتجات يختلف بأسلوب تكونها أكثر مما تختلف في كيميائيتها الفراغية. يتفاعل، أحياناً، أحد المتماكبات الفراغية مباشرة، ولا يتفاعل الآخر البتة، كما في التفاعلات الحيوية التي أشرنا إليها.

تتعلق خاصية الانتقائية الفراغية بالمنتجات لا غير، وبكيميائيتها الفراغية. ينتقي التفاعل واحداً أو اثنين من المنتجات المتماكبة فراغياً، العديدة والمحتملة، ليكونها.

تتركز خاصة النوعية الفراغية على المتفاعلات وكيميائيتها الفراغية وهي تعنى بالمنتجات أيضاً، ولكن بمقدار ما تقدم برهاناً على الاختلاف في السلوك بين المتفاعلات. كل من المتفاعلات المتماكبة فراغياً يتصرف بأسلوبه النوعي الخاص.

لقد قدمت النوعية الفراغية للتفاعلات الحيوية، زخماً قوياً لتطوير طرائق اصطناع عالية الانتقائية الفراغية. فمثلاً، في تركيب المخدر، أو الهرمون، يرغب الكيميائيون في استخدام تفاعلات ذات انتقائية فراغية تنتج المماكب الفراغي الصحيح فقط لأن ذلك المماكب الفراغي، فقط، يبدي فعالية نوعية فراغية في المنظومة الحيوية.

درست على سبيل المثال الجاذبات الجنسية الحشرية، بشكل واسع في السنوات الأخيرة ـ المؤكد وجودها مباشرة في بعض الحالات ـ بهدف اصطناعات لتستخدم كطُعم للإغواء وللإيقاع بالمناشدة الأنثوية لذكور الأنواع قبل أن تستطيع الإلقاح، أو لتضليلها وتشويش عملية بحثها عن الأنثى. ولتفعيل هذه المركبات الصنعية يجب تقليد التركيب الكيميائي الفراغي للفيرومونات الطبيعية وتتطلب النوعية الفراغية لفعلها انتقائيةً فراغية متساوية في تركيبها (تحضيرها) بحيث تتوافق الانتقائية التخايلية مع النوعية التخايلية والانتقائية اللاّتخايلية تتوافق مع النوعية اللاّتخايلية. وهكذا، يشمل قسم واسع من البحث في ميدان الفيرومونات ـ ومركبات أخرى فعالة حيوياً ـ تطوير طرائق جديدة ذات انتقائية فراغية عالية لإدخال رابطة مزدوجة كربون ـ كربون أو عناصر بنيوية أخرى إلى داخل الجزيء منها كواشف جديدة وحفّازات جديدة وأوساط تفاعلية جديدة. سوف تدرس لاحقاً بعض هذه الطرائق.

7.10 نظرة إلى الأمام A look ahead

درسنا في هذا الفصل الكيمياء الفراغية لنوعين أساسيين من التفاعلات:

الإضافة والحذف. والأكثر أهمية هو أننا أضفنا إلى معلوماتنا مفهومين من المفاهيم الأساسية في الكيمياء الفراغية وهما: الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية.

كنا رأينا أمثلة إضافية على كيفية مساعدة الكيمياء الفراغية في فهم آليات التفاعل. وقد بدأنا بتعلم كيفية استخدام هذا الفهم للتحكم بالكيمياء الفراغية لتفاعل ما، ولماذا نريد ممارسة هذا التحكم.

لكننا بدأنا دراستنا للكيمياء في فراغ ثلاثي الأبعاد بصعوبة. سوف نكتشف في الفصول التالية، كيف نستطيع توجيه تفاعل ما لإعطائنا، ليس فقط اللاّمتخايل الذي نريد، بل وحتى المتخايل الذي نرغب ـ بشكل مباشر ودون تفريق معقد.

وسوف نجد أن الذي قلناه بخصوص الانتقائية الفراغية والنوعية الفراغية، لا يطبق فقط، على جزيئات مختلفة بالكيمياء الفراغية، بل على الكيمياء الفراغية لأجزاء مختلفة في الجزيء ذاته ايضاً. يمكن أن تكون أجزاء من الجزيء متكافئة كيميائياً فراغياً أو لا تكون كذلك، ويجب علينا أن نكون قادرين على التفريق بينها إذا كنا راغبين في فهم مواضيع مختلفة اختلافاً واسعاً مثل طيف NMR والأكسدة الحيوية والإرجاع الحيوي.

سنجد، في الفصل التاسع والعشرين، عندما نناقش موضوع «السيمفوريا Symphoria»، أن الكيمياء ثلاثية البعد تتقدم بعيداً عما يُظن بها مجرد كيمياء فراغية. وسنجد، من بين جميع العوامل المعينة لمسار تفاعل عضوي، أن الأكثر قوة من بينها هو التوضع النسبي للذرات المختلفة بحيث تكون قريبة من بعضها بعضاً وفي الوضع الصحيح تماماً، كي تتفاعل.

مسائل

1. تعطي الهدرجة المتجانسة بالديتيريوم لحمض عضوي غير مشبع، هو حمض البوتن ديوئيك حمض البوتان ديوئيك، المشبع، والحاوي ذرتي ديتيريوم.

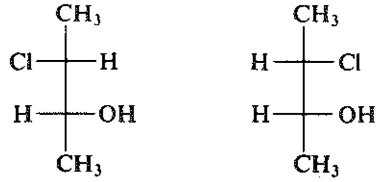
$$\text{HOOC–CH=CH–COOH} + D_2 \xrightarrow[\text{ولكنسون}]{\text{حفاز}} \text{HOOCCHDCHDCOOH}$$

حمض البوتن ديوئيك — حمض (2،3–D2)–البوتان ديوئيك

يؤدي حمض البوتن ديوئيك المقرون–إلى المنتج ميزو فقط؛ ويؤدي حمض البوتن ديوئيك المفروق، إلى منتج راسيمي فقط. افترض أن هذه النتائج نوعية (وهي كذلك)، ما هي الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة؟

2. رأينا في المسألة (1.10) أن الهدركسلة ببرمنغنات البوتاسيوم «مناضدة»، وأن الهدركسلة بالحموض البيروكسيدية «مضادة». احفظ بذهنك أن الإيبوكسيدات مركبات متوسطة في التفاعل الأخير (الفقرة 3.10) وأن تفاعلات الايبوكسيدات، حقيقة، محفزة حمضياً، اقتراح آلية مفصّلة للهدركسلة بالحموض البيروكسيدية. بيّن، تماماً، كيف تعلل هذه الآلية الكيمياء الفراغية الملاحظة وكيف تعلل التحفيز بوساطة الحموض.

3. لا تؤدي إضافة الكلور إلى 2–البوتن، فقط، إلى 2،3–ثنائي كلورو البوتان، بل إلى الكلور هيدرين أي 3–كلورو–2–البوتانول أيضاً. يعطي مقرون–2–البوتن، فقط، الكلورهيدرين «تريو» (الراسيمي)، ويعطي مفروق–2–البوتن، فقط، الكلور هيدرين «إريترو» (الراسيمي).



والمتخايل — والمتخايل

تريو — إريترو

3–كلورو–2–البوتانول

(أ) افترض أن هذه النتائج نموذجية (وهي كذلك)، ما هي الكيماء الفراغية لتشكل الهالوهيدرين؟

(ب) بين متبعاً نموذج الشكل 2.10 والشكل 3.10 جميع مراحل تكون الكلور هيدرين من مقرون-2-البوتن.

(جـ) افعل الشيء ذاته بدءاً من مفروق-2-البوتن.

(د) حدد من أجل كل من تفاعلات (ب) و (جـ)، الخطوة التي تؤدي فعلاً إلى المنتج الراسيمي.

4. ما هي الكيمياء الفراغية التي يمكنك توقعها للحذف E1؟ اشرح إجابتك بالتفصيل (راجع: الفقرة 4.10).

5. (أ) وجد الفريد هاسنر A. Hassner (من جامعة كولورادو) أن أزيد اليود IN_3 يضاف إلى الألكنات الطرفية بالتوجيه المبين أدناه، ومع انتقائية فراغية مضادة إلى 2-البوتن اقترح آلية لهذا التفاعل.

$$RCH{=}CH_2 + IN_3 \longrightarrow \underset{\displaystyle N_3}{\underset{|}{RCH}}CH_2I$$

(ب) ينضم BrN_3، في مذيبات قطبية مثل نترو الميتان، بنفس التوجيه والانتقائية الفراغية مثله مثل IN_3. ومع ذلك، يبقى التوجيه محفوظاً في مذيبات لاقطبية مثل، نظامي البنتن، وتكون الإضافة عديمة الانتقائية الفراغية. أما في مذيبات متوسطة القطبية مثل كلوريد الميتيلين، فإننا نحصل على مزيج من المنتجات ويشجع الضوء أو فوق الأكاسيد، تكوّن المركب $RCHBrCH_2N_3$؛ ويشجع الأكسجين تكوّن $RCH(N_3)CH_2Br$. اشرح بالتفصيل هذه الملاحظات.

6. أجري كل من التفاعلات التالية، وفصلت المنتجات بالتقطير أو بالبلورة أو بالكروماتوغرافيا. بيّن، من أجل كل تفاعل، كم هو عدد الأجزاء التي يمكن جمعها. ارسم الصيغة الكيميائية الفراغية لكل من المركبات التي تكون كل جزء. بيّن ما إذا كان كل جزء بمجرد جمعه فعالاً ضوئياً أم عديم الفعالية الضوئية.

(أ) مفروق-2-البنتن + D_2 (حفاز ولكنسون) ← $C_5H_{10}D_2$

(ب) (*S*) (*Z*)-3-البنتن-2-ول + $KMnO_4$ ← $C_5H_{12}O_3$

(جـ) (*S*) (*Z*)-3-البنتن-2-ول + HCO_2OH ← $C_5H_{12}O_3$

(د) (*E*)-4-متيل 2-الهكسين الراسيمي + Br_2 ← $C_7H_{14}Br_2$

(هـ) (*S*)-$CH_2{=}CHOHCHCH_2OH$ + $KMnO_4$ ← $C_4H_{10}O_4$

(و) (*R*)-2-إتيل، 3-متيل-1-البنتن + H_2/Ni ← C_8H_{18}

7. حصلنا على 2-البوتن بتفاعل (E2) لكلوريد ثانوي البوتيل المكون، بأغلبية، من المماكب المفروق، بنسبة المفروق/المقرون 1:6.

(أ) هل تستطيع اقتراح سبب أو أسباب لهذه الانتقائية الفراغية المعتدلة؟ (قارن كالمعتاد من أجل تفاعلات غير عكوسة، بنى المتفاعلات مع الحالات الانتقالية، للمسارات المتنافسة).

(ب) يعطي التفاعل الموافق لبروميد ثانوي البوتيل، أيضاً من الناتج المفروق أكثر مما يعطي من الناتج مقرون-2-البوتن، إلا أن نسبة المفروق/المقرون هي 1:3 فقط.

كيف تعلل هذه النسبة المنخفضة؟ كن دقيقاً. (راجع الفقرتين 24.2 و19.8).

8. للحصول على كل من المنتجات التالية بالإضافة بيّن بنية المركب غير المشبع الذي تبدأ به والكاشف ثم أي شروط خاصة تريد استخدامها.

(أ) إريترو-2،3-ثنائي كلورو البنتان.

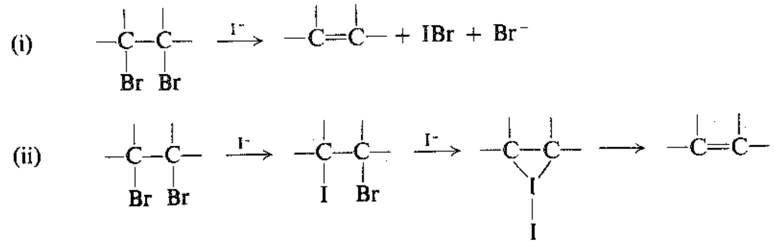
(ب) ميزو-3،4-الهكسان ديول.

(جـ) ميزو-3،4-الهكسان ديول (من ألكن مختلف).

(د) تريو-3-برومو-2-البوتانول.

(هـ) (D_2-2،3) البوتان الراسيمي ($CH_3CHDCHDCH_3$).

9. (أ) كان قد اقترح أن تحول ثنائيات الهاليد المتجاورة إلى إلكنات بفعل أيون اليود يمكن أن يتم إما بآلية ذات خطوة واحدة (i) أو بآلية ذات خطوات ثلاثة (ii).



أوضح التفاصيل، وبخاصة الكيمياء الفراغية المتوقعة، لكل خطوة من كل آلية.

(ب) كُوّنت الملاحظات الكيميائية الفراغية التالية:

ميزو-1،2-ثنائي برومو-1،2-ثنائي ديتريو الإيتان (CHDBrCHDBr) + I^- ← فقط مقرون-CHD=CHD.

ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان + I^- ← مفروق-2-البوتن فقط.

2،3-ثنائي برومو البوتان الراسيمي + I^- ← مقرون-2-البوتن فقط.

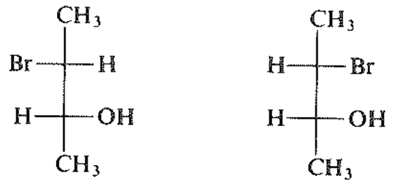
واستناداً للكيمياء الفراغية الملاحظة، أي آلية يحتمل أن يتبعها كل هاليد؟ اشرح بالتفصيل. كيف تعلل الاختلاف في السلوك بين الهاليدات؟

10. يفقد 1،2-ثنائي برومو-1،2-ثنائي فنيل الإيتان الراسيمي HBr، بالمعالجة بأساس عضوي هو البيريدين (الفقرة 11.30)، مؤدياً إلى مفروق-1-برومو-1،2-ثنائي فنيل الإتن. (أ) اقترح آلية لتفاعل كل مماكب فراغي. (ب) كيف تعلل الاختلاف في سلوكهما؟ (الفنيل زمرة كبيرة الحجم).

11. عالج « أولاه Olah» مركبات لها الصيغة $(CH_3)_2$ CX CF $(CH_3)_2$ مع SbF_5. لاحظ تكون أيونات الهالونيوم عندما تكون X هي: Cl، Br، I، لكنه لاحظ تكون كربوكاتيون مفتوح عندما F = X. كيف تعلل الاختلاف في سلوك المركب ثنائي الفلورو؟ (انظر الفقرة 15.1).

12. (أ) عند معالجة تريو-3-برومو-2-البوتانول مع HBr، نحصل على مركب 2، 3-ثنائي برومو البوتان الراسيمي، ويتحول إريترو-3-برومو-2-البوتانول إلى ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان في الشروط ذاتها.

كيف تظهر الكيمياء الفراغية للتفاعل؟ هل تحدث مع انقلاب أو انحفاظ للتشكيل؟



والمتخايل | والمتخايل

إريثرو | ثريو

3-برومو-2-البوتانول

(ب) عندما يعالج ثريو-3-برومو 2-البوتانول الفعال ضوئياً ببروميد الهيدروجين HBr، نحصل على 2،3-ثنائي برومو البوتان الراسيمي. ما هي الفراغية الكيماوية للتفاعل؟ هل يمكنك التفكير في آلية تعلل بها هذه الكيمياء الفراغية؟

(جـ) هذه الملاحظات التي نشرها وينشتاين winstein وهوارد Howard (من معهد كاليفورنيا التكنولوجي)، كانت هي الأولى بين العديد من الملاحظات التي تصف «تأثيرات الزمر المجاورة». هل يساعدك هذا التعبير في إيجاد إجابة لـ (ب)؟

13. تتحول إسترات البورات من النوع المبين أدناه، عند معالجتها بكواشف متنوعة (الماء مثلاً) إلى ألكنات:

$$(RO)_2\,BCH_2CH_2Br \rightarrow CH_2{=}CH_2$$

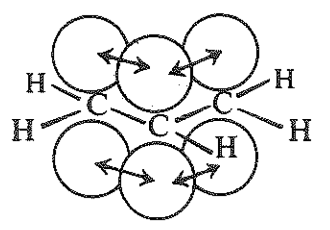
حُضر الإستران (I) المقرون والمفروق، وعُين تشكيليهما بوساطة NMR.

عولج كل إستر بالبروم، ثم عولج ثنائي البروم الناتج بالماء فأعطى المقرون-I المفروق-II فقط منتجاً نهائياً بينما أعطى المفروق-I المقرون-II فقط.

$CH_3CH{=}C(CH_3)B(OR)_2$ $\qquad$ $CH_3CH{=}CBrCH_3$

I (مقرون أو مفروق) $\qquad$ II (مقرون أو مفروق)

باستخدامك ما تعلمته حول إضافة البروم إلى الألكنات، ماذا تستخلص من أفكار حول الكيمياء الفراغية لتفاعل الحذف هذا؟ بيّن الآلية الأكثر احتمالاً لهذا الحذف، بما في ذلك الدور الذي يلعبه الماء.



11

التـــرافـق والـطـنـيـــن

Conjugation and Resonance

الـديئنــــــات

Dienes

1.11 الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون بوصفها متبادلاً
The carbon-carbon double bond as a substituent

بدأنا في الفصل التاسع دراسة كيمياء الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون، ورأينا أن الرابطة المزدوجة هي الموضع الذي تحدث فيه التفاعلات في جزيء الألكن: وهي تفاعلات الضم الالكتروفيلية أو الجذرية الحرة. ولكن هذا ليس كل شيء، فإلى جانب كون الرابطة المزدوجة الموضع الذي يحدث عنده الضم فإنها تؤثر بدورها بقوة في تفاعلات معينة، تحدث عند مواضع أخرى في الجزيء. وعلى الرغم من أن الرابطة المزدوجة لا تعاني نفسها تغيرات دائمة فإنها تلعب دوراً أساسياً في تعيين مسار التفاعل. وهذا هو الجزء من كيمياء الألكنات الذي سندرسه في هذا الفصل، أي سندرس الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون بوصفها متبادل وليس بوصفها مجموعة وظيفية.

والآن عند هذه النقطة من دراستنا سنناقش عدة أصناف من المركبات مثل: الألكانات وهاليدات الألكيل (والمركبات المتعلقة بها) والكحولات والإيترات والألكنات. وقد رأينا بعض الخواص الكيميائية المرتبطة بالمجموعة الوظيفية لكل صنف منها: C–H في الألكانات، و X– و OH– في هاليدات الألكيل والكحولات، والرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في الألكنات. وقد قادتنا هذه الدراسة إلى دراسة عدة من النماذج الرئيسة للتفاعلات العضوية: تفاعلات الاستبدال الجذري الحر والاستبدال النوكليوفيلي والحذف والإضافة. وقد ناقشنا التأثيرات التي تؤثر بها المتبادلات (المجموعات الألكيلية) في هذه التفاعلات، ومنها تأثيراتها القطبية والفراغية وتأثيراتها في استقرار الجذور الحرة والألكنات والتي هي حتى الآن غير معينة. ودرسنا أيضاً التأثير التحريضي للهالوجينات.

وسنعود في هذا الفصل لدراسة هذه الأصناف من المركبات وتلك النماذج من التفاعلات، كما سندرس التأثيرات التي تنشأ عن متبادل من نمط مختلف وهو الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. سنجد أن الرابطة المزدوجة تبدي تأثيراً مختلفاً عن الزمرة الألكيلية. وسنرى في النتيجة، أن تأثيراتها هي عموماً أكثر قوة. ومعظم هذه التأثيرات تأتي من الخاصة البنيوية التي يطلق عليها اسم الترافق: ويعني الترافق أن المدار π يتخذ موقعاً يمكنه التراكب مع المدارات الأخرى في الجزيء. وبغية إنجاز مناقشتنا عن الترافق سنستخدم النظرية البنيوية التي يطلق عليها اسم الطنين.

2.11 الهلجنة الجذرية الحرة للألكنات: الاستبدال مقابل الإضافة

Free-radical halogenation of alkenes: substitution *vs.* addition

إذا نظرنا إلى بنية ألكن بسيط مثل البروبيلين، نجد أنه يحتوي على رابطة مزدوجة كربون ـ كربون تحدث عند تفاعلات الإضافة نفسها المميزة للإيتيلين. فالبروبيلين مثلاً يخضع عند معالجته بكلوريد الهيدروجين إلى تفاعل إضافة إلكتروفيلية:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3$$

البروبيلين

أما مع بروميد الهيدروجين بوجود البيروكسيد فإن التفاعل يكون إضافة جذرية حرة:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}H}{-}\underset{H}{\underset{|}{C}H_2}$$

كلوريد إيزو البروبيل

منتج واحد فقط

التفاعل أسرع مما هو في حالة الإيتيلين

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{بيروكسيدات}} CH_3{-}\underset{H}{\underset{|}{C}H}{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}H_2}$$

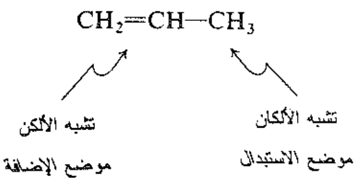
بروميد نظامي البروبيل

منتج واحد فقط

التفاعل أكثر سرعة مما هو في حالة الإيتيلين

غير أن البروبيلين يحتوي على مجموعة متيل، وهذا يعدل في التفاعلات التي تحدث عند الرابطة المزدوجة. يؤدي وجود زمرة المتيل إلى حدوث الإضافة الإلكتروفيلية بصورة أسرع مما يحدث في الإيتيلين نفسه، ويعطي منتجاً وحيداً هو كلوريد إيزو البروبيل. وبسبب وجود زمرة المتيل فإن الإضافة الجذرية الحرة تحدث بصورة أسرع مما هي في الإيتيلين نفسه أيضاً وتعطي منتجاً وحيداً هو بروميد نظامي البروبيل. وهكذا فإن زمرة المتيل تؤثر في تفاعلية الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون وتعيين اتجاه الهجوم.

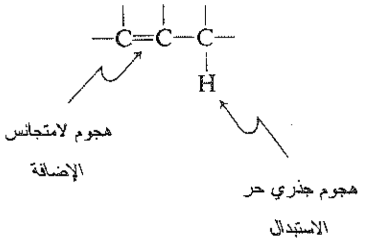
والآن لنغير وجهة نظرنا ولندرس مجموعة المتيل بوصفها موضعاً لحدوث التفاعل وليس بوصفها متبادلاً. فما هي التفاعلات التي يمكن توقع حدوثها هنا؟ تمتاز مجموعة المتيل ببنية مشابهة للألكان، وهكذا يمكننا أن نتوقع خضوعها لتفاعلات مشابهة لتفاعلات الألكانات. فمع الهالوجين مثلاً يحدث تفاعل الاستبدال الجذري الحر.



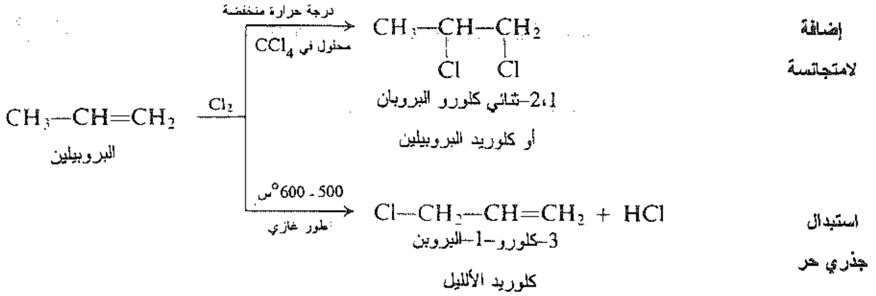
لندرس فيما يلي تفاعل البروبيلين مع الهالوجينات. يحوي جزيء البروبيلين موضعين يمكن أن يحدث عليهما هجوم الهالوجين وهما الرابطة المزدوجة ومجموعة المتيل. هل يمكننا توجيه الهجوم إلى واحد منهما فقط؟ الجواب نعم، إذ يمكن القيام بذلك باختيار شروط التفاعل المناسبة.

نعرف أن الألكنات تخضع لتفاعل الاستبدال مع الهالوجينات عند درجات عالية من الحرارة أو باستخدام تأثير الأشعة فوق البنفسجية، ويجري ذلك عموماً في الطور الغازي، وهذه الشروط تؤدي إلى تكوين الجذور الحرة. ونعرف أيضاً أن الهالوجينات تتفاعل تفاعل إضافة إلى الألكنات عند درجات حرارة منخفضة وفي غياب الضوء، ويجري هذا

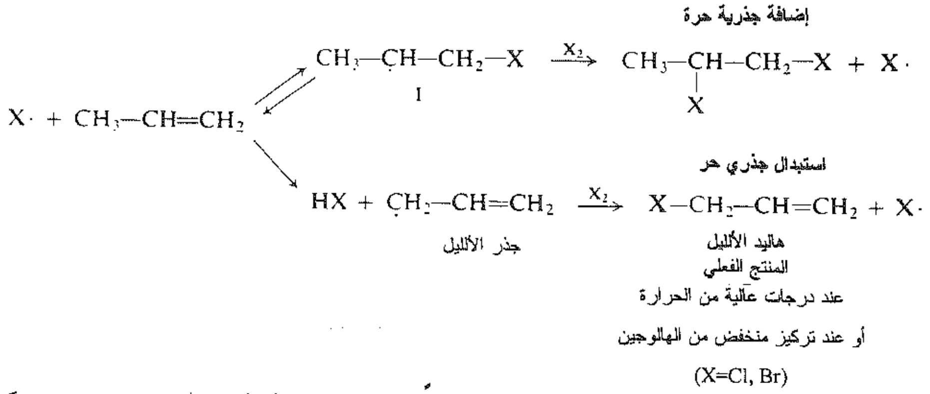
التفاعل عموماً في الطور السائل، وهذه الشروط تجعل التحلل اللامتجانس heterolytic للرابطة مفضلاً، أو على الأقل لا تساعد في تكوين الجذور radicals.



إذا رغبنا في توجيه هجوم الهالوجين إلى الجزء الألكيلي من جزيء الألكن، فإن علينا اختيار الشروط التي تجعل التفاعل الجذري الحر مفضلاً، في حين يستبعد حدوث التحلل اللامتجانس. وجد كيميائيو شركة شل/قسم التطوير Shell Development Company أن مزيجاً غازياً من البروبيلين والكلور يعطي عند درجة حرارة 500 – 600°س منتج استبدال هو 3-كلورو-1-البروبن ويدعى كلوريد الألليل (ألليل= $CH_2=CH-CH_2-$). وكذلك وجد أن البروم يسلك ذات السلوك.



يمكننا أن نستغرب في ضوء ما ورد في الفقرة 21.9 لماذا لم تضف ذرة الهالوجين إلى الرابطة المزدوجة بدلاً من حدوث حذف ذرة من الهيدروجين. اقترح هـ. سي. براون (انظر الفقرة 19.9) أن انضمام ذرة الهالوجين عند درجات عالية من الحرارة مستبعد قبل حدوث الخطوة الثانية من الإضافة الجذرية الحرة.

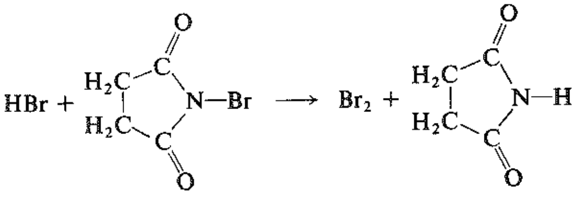


ويمكن في ضوء تفسير براون جعل تفاعل الاستبدال مفضلاً على الإضافة الجذرية الحرة باستخدام تركيز منخفض من الهالوجين بدلاً من إجراء التفاعل في درجات عالية من الحرارة. تعطي إضافة ذرة الهالوجين الجذر I الذي يتفكك معطياً من جديد المادة الأولية وذلك عندما يجري التفاعل في درجة عالية من الحرارة أو عندما لا يصادف فوراً مع جزيء الهالوجين اللازم لاستمرار تفاعل الإضافة حتى نهايته. من ناحية أخرى فإن جذر الألليل المتكون يكون جاهزاً

لاستقبال جزيء الهالوجين مهما كانت درجة الحرارة، أو مهما كان تركيز الهالوجين منخفضاً.

> **مسألة 1.11** (أ) ماذا يتوجب على جذر الألليل أن يعمل ليعود مرة أخرى إلى تكوين مادة البدء.
> (ب) احسب استناداً إلى طاقات التفكك طاقة التنشيط E_{act} الدنيا لهذا التفاعل.

يستخدم المركب *N*-برومو السكسينيميد N–bromosuccinimide (NBS) كاشفاً نوعياً لبرومة الألكنات عند الموضع الألليلي. يقوم الـ NBS على توفير تركيز منخفض ثابت من البروم. إذ حالما يتكون جزيء من HBr بسبب عملية الهلجنة، يقوم جزيء الـ NBS بتحويله إلى جزيء من الـ Br_2.



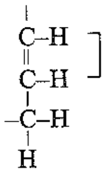
N-برومو سكسنيميد (NBS) سكسنيميد

3.11 الاستبدال الجذري الحر في الألكنات: التوجيه والتفاعلية

Free-radical substitution in alkenes: orientation and reactivity

تتفاعل الزمر الألكيلية المرتبطة بالألكنات مع الهالوجينات بالاستبدال بذات الطريقة التي تتفاعل وفقها الألكانات فيما عدا أن الزمر الألكيلية المعنية في الألكنات تكون مرتبطة بالرابطة المزدوجة. وحيث أن الزمر الألكيلية تؤثر في تفاعلية الرابطة المزدوجة فإن هذه الرابطة تفعّل بدورها الزمر الألكيلية. لندرس الآن هذا التأثير وكيفية نشوئه تُظهر هلجنة العديد من الألكنات أن: (أ) الهيدروجينات المرتبطة بالرابطة المزدوجة لا تبدي تفاعلية ملحوظة تجاه الاستبدال. (ب) الهيدروجينات المرتبطة إلى ذرات الكربون المجاورة لذرات الكربون غير المشبعة تكون فعالة، بشكل خاص، تجاه الاستبدال.

وقد بينت الاختبارات التي تضمنت هجوم جذور حرة أخرىغير ذرات الهالوجين أن هذه التفاعلات تتبع القاعدة العامة الآتية: تكون الهيدروجينات المرتبطة مباشرة إلى الرابطة المزدوجة والمسماة بالهيدروجينات الفينيلية vinylic أكثر مقاومة للحذف من الهيدروجينات الأولية العادية. أما الهيدروجينات المرتبطة إلى الكربون المجاور للرابطة المزدوجة والمسماة بالهيدروجينات الألليلية allylic فهي أسهل حذفاً من الهيدروجينات الثالثية.



الهيدروجين الفينيلي: صعب الحذف

الهيدروجين الألليلي: سهل الحذف

يمكننا الآن توسيع ترتيب التفاعلية الوارد في الفقرة 23.3 على النحو الآتي:

ترتيب سهولة حذف ذرات الهيدروجين الهيدروجينات الفينيلية < CH_4 < °1 < °2 < °3 < الهيدروجينات الألليلية

يجري التبادل في الألكنات بالآلية نفسها التي يجري وفقها في الألكانات، ونذكر مثالاً على ذلك:

$$\underset{\text{الإيتيلين}}{CH_2{=}CH{-}H} \xrightarrow{Cl\cdot} \underset{\text{جذر الفينيل}}{CH_2{=}CH\cdot} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{كلوريد الفينيل}}{CH_2{=}CH{-}Cl}$$

$$\underset{\text{البروبيلين}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}H} \xrightarrow{Cl\cdot} \underset{\text{جذر الألليل}}{CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{كلوريد الألليل}}{CH_2{=}CH{-}CH_2Cl}$$

يبدو واضحاً أن جذر الفينيل يتكون ببطء شديد بينما يتكون جذر الألليل بسرعة كبيرة جداً. ويمكننا توسيع ترتيب الجذور حسب استقرارها والوارد في الفقرة 25.3 كما يلي:

ترتيب سهولة تشكل الجذور الحرة جذر الفينيل < $CH_3\cdot$ < 1° < 2° < 3° < جذر الألليل

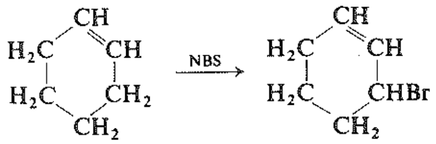
والسؤال المطروح هو: هل أن ما ذكر يتوافق مع القاعدة التي تقول بأنه كلما كان الجذر أكثر استقراراً كان أسرع تشكلاً؟ أو بكلمات أخرى هل أن جذر الفينيل بطيء التكون غير مستقر نسبياً وأن جذر الألليل سريع التكون مستقر نسبياً؟

تظهر طاقات تفكك الروابط المبينة في الجدول 2.1 أنه يلزم طاقة مقدارها 108 كيلو حريرة لتكوين جذور الفينيل من جزيء الإيتيلين، في حين يلزم 98 كيلو حريرة لتكوين جذر الإتيل من الإيتان. أما إذا نسبنا إلى الهيدروكربون الذي يتكون منه كل من الجذرين، نجد أن جذر الفينيل يحتوي على طاقة أكبر وبالتالي فإنه أقل استقراراً من جذر المتيل.

من جهة أخرى فإن طاقات تفكك الروابط تبين أنه يلزم 88 كيلو حريرة لتكوين جذر الألليل من البروبيلين، في حين يلزم 92 كيلو حريرة لتكوين جذر ثالثي ـ البوتيل tert-butyl. ونسبة إلى الهيدروكربون الذي يتكون منه كل من الجذرين، فإن جذور الألليل تحتوي على طاقة أقل وبالتالي فإنها أكثر استقراراً من جذور ثالثي البوتيل. ويمكننا الآن توسيع ترتيب الجذور الوارد في الفقرة 24.3 معتمدين على النسبة إلى الهيدروكربون الذي يتكون منها كل من الجذرين فيكون ترتيب استقرار الجذور الحرة عندئذ على النحو التالي:

ترتيب استقرار الجذور الحرة فينيل < $CH_3\cdot$ < 1° < 2° < 3° < ألليل

تؤثر الرابطة المزدوجة في استقرار بعض الجذور الحرة، فهي تبدي تأثيراً مشابهاً في الجذور الممهدة للحالة الانتقالية transition state، وبالتالي فهي تؤثر في سرعة تشكلها. وبفعل تأثيرات الرابطة المزدوجة في سرعة التفاعل فإن الرابطة المزدوجة تساعد في تعيين التوجيه في تفاعلات الاستبدال الجذري الحر في الألكن، وكذلك في تعيين التفاعليات النسبية المختلفة للألكنات. وهكذا فإن الألكن الحلقي مثل حلقي الهكسين يتبروم غالباً في المواضع الألليلية.



حلقي الهكسن   3-برومو حلقي الهكسن

وهو يتفاعل بصورة أسرع من تفاعل الهيدروكربون المشبع ـ حلقي الهكسان على الرغم من معامل الاحتمال 4:12 الذي يجعل الهجوم على المركب المشبع مفضلاً (لماذا 4:12).

وكما نعلم فإن الجذور الحرة لا تتشكل فقط من حذف ذرات الهيدروجين بل أيضاً نتيجة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة وهنا أيضاً نجد أن الرابطة المزدوجة تستطيع بفعل تأثيرها في استقرار الجذر الأولي أن تساعد على تعيين التوجيه والتفاعلية.

رأينا سابقاً (الفقرة 4.8) تفسيراً مقبولاً للاستقرار المنخفض للجذور الفينيلية. فارتباط الهيدروجين الفينيلي إلى الكربون ينتج عن التراكب مع مدار هجيني sp^2 للكربون أكثر مما هو ناتج عن التراكب مع مدار هجيني sp^3 للكربون المشبع، ولذلك فإن الرابطة كربون ـ هيدروجين تكون أقصر وأقوى ويتطلب كسرها طاقة أكبر. أما إذا ما نسبنا إلى الهيدروكربون الذي يتكون منه الجذر نجد أن الجذر الفينيلي غير مستقر نسبياً.

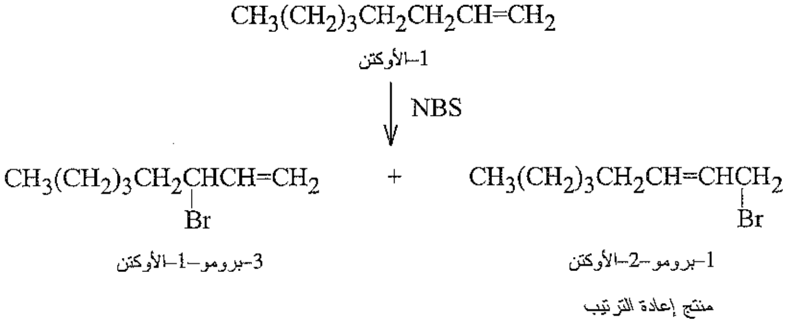
يفسر الاستقرار العالي للجذور الألليلية بسهولة، كما سنرى، اعتماداً على النظرية البنيوية وبالتحديد، اعتماداً على المفهوم الطنيني. ولكن قبل أن نعود إلى الطنين لندرس بعض خاصيات الجذور الألليلية الأخرى التي تعد غير عادية شأنها في ذلك شأن استقراريتها.

4.11 الاستبدال الجذري الحر في الألكنات: إعادة الترتيب الألليلية

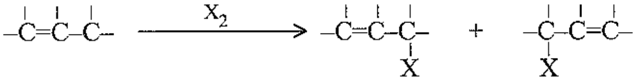
Free-radical substitution in alkenes: allylic rearrangement

بما أننا سنستخدم جذر الألليل كمقدمة لدراسة كل من الترافق ونظرية الطنين فسندرس بداية بنيته بشيء من التفصيل. فإلى جانب حقيقة أن (أ) جذر الألليل مستقر استقراراً متميزاً. توجد حقائق أخرى يجب أخذها في الحسبان للوصول إلى بنية مقنعة. نورد فيما يلي هذه الحقائق.

(ب) يمكن أن يؤدي الاستبدال الجذري ـ الحر عند المواضع الألليلية إلى إعادة الترتيب الألليلية. عند معالجة 1ـالأوكتن مثلاً بـ N–برومو السكسنيميد لا يتكون المركب المتوقع 3–برومو–1–الأوكتن، بل يتكون أيضاً وبكميات أكبر 1–برومو–2–الأوكتن (يتكون المماكبان Z و E). ويحصل حذف للهيدروجين الألليلي عند C–3.



غير أننا نرى أن البروم يظهر في المنتج عند C–1، وتسمح مثل هذه البنية بحدوث إعادة الترتيب الألليلية وفق الآلية التالية المدروسة جيداً:



تبين هذه الآلية أن الجذر الألليلي يتفاعل معطياً منتجين مختلفين، يرتبط الهالوجين في أحدهما إلى الكربون الذي فقد الهيدروجين، بينما يرتبط الهالوجين في الآخر إلى ذرة الكربون الواقعة عند الطرف الآخر من الجملة ثلاثية الكربون

ـ الجملة الألليلية ـ والتي يمكن تمثيلها كما يلي: .C=C-C. يبين تفحص البنى التي تتضمنها الآلية أن إعـادة الـترتيب لا تتضمن هجرة أي من الذرات أو الزمر. إن ما يحصل هو ظهور الرابطة المزدوجة في موضع مختلف عن الموضع الـذي كانت تشغله في المادة المتفاعلة.

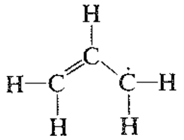
مسألة 2.11 تبين الكلورة الجذرية الحرة بوسـاطة تحـت كلوريـت ثـالثي ـ البوتيـل t-BuOCl، (المسـألة 20 مـن مسائل نهاية الفصل 3) أن الاستبدال الألليلي يكون مفضلاً على الإضافة. وسواء بُدئ بـ 1-البوتـن أو بـ 2-البوتن (المقرون أو المفروق) فـإن الكلـورة تعطي المزيـج نفسـه مـن كلـورو الألكانـات (بصـرف النظـر عـن التمـاكـب الفراغي). ما هي كلورو الألكانات التي يحتمل تكونها، وكيف تتكون؟

5.11 تنـاظر جـذر الألليـل Symmetry of the allyl radical

(جـ) الجذر الألليلي جزيء متناظر.

رأينا أن الرابطة الثنائية كربون ـ كربون تختلف تمامـاً عـن الرابطـة الأحاديـة كربـون ـ كربـون، حيـث أنهـا أقصـر وأقـوى. والـدوران حولهـا معـاق، وترتبـط ذرات الكربـون المرتبطـة بالرابطـة المزدوجـة بـذرات أخـرى وهـي ذرات الهيدروجين بروابط أقصر وأقوى.

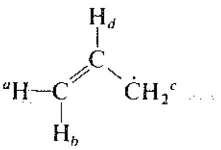
لو كان لجذر الألليل في الحقيقة البنية التقليدية التي وضعت له؛



فإنه سيكون غير متناظر حول ذرة الكربون المركزية، وسـيختلف طرفـا الجـزيء أحدهمـا عـن الآخـر. وسـيحتوي الجزيء على نوعين من الروابط كربون ـ كربون: رابطة أحادية طويلة ورابطة مزدوجة قصيرة.

يعكـس طيـف ESR (طيـف طنيـن اللـف الذاتـي الالكـتروني، الفقـرة 23.17) بنيـة الجـذر الحـر بمـا يظهـره عــن الهيدروجينات في الجزيء، ومن بين الأشياء التي يظهرها عـن الهيدروجينـات عـدد أنواعهـا فـي الجـذر الحـر. يعطـي الطيف إشارة خاصة بكل هيدروجين أو بكل مجموعة من الهيدروجينـات المتكافئـة أي الهيدروجينـات الموجـودة فـي المحيط نفسه.

دعنا نتفحص البنية التقليدية لجذر الألليل. نرى أن الهيدروجينين الفينيلييـن (H_a و H_b) عنـد الكربـون الطرفـي غـير متكافئين (وهما في الحقيقة دياستيريوتوبيان diastereotopic) حيث يكون أحدهما في وضع مقرون بالنسـبة لـ $-CH_2$. والآخر في وضع مفروق. أما الهيدروجينان H_c للزمرة $-CH_2$ فهما متكافئـان، بسـبب الـدوران السـريع حـول الرابطـة الأحادية كربون ـ كربون؛



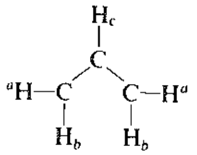
جذر الأليل

البنية التقليدية: يتوقع ظهور أربع إشارات في طيف الـ ESR

مما يجعلهما في محيط واحد. وأخيراً يوجد الهيدروجين الفينيلي H_d عند الكربون المركزي الذي يختلـف عـن جميـع

الهيدروجينات الأخرى. وهكذا يمكننا توقع ظهور أربع إشارات في طيف ESR موافقة لأربعة أنواع مختلفة من الهيدروجينات.

غير أن طيف ESR يظهر في الحقيقة ثلاثة أنواع من الهيدروجينات، فكل هيدروجين فينيلي عند أحد طرفي الجزيء له مشابه تماماً عند طرف الجزيء الآخر.



جذر الأأليل

البنية الحقيقية: تعطي 3 إشارات في طيف ESR

إن الهيدروجينين H_a متكافئان وكذلك الهيدروجينان H_b. ويكون طرفا الجزيء أيضاً متكافئين. وإن كلا الرابطتين كربون ـ كربون من النوع نفسه تماماً. وهكذا فإن جذر الأأليل متناظر تماماً حول ذرة الكربون المركزية.

واضح أن البنية التقليدية لجذر الأأليل ليست مرضية. والمطلوب الآن بنية تفسر الاستقرار غير العادي لهذا الجذر، وتفسر حدوث إعادة الترتيب الأأليلية، وتفسر كذلك التناظر الذي أظهره طيف الـ ESR. ولمعرفة بنية هذا الجذر علينا أن نعود إلى نظرية الطنين.

6.11 نظرية الطنين The theory of resonance

سيكون مفيداً استعراض المبادئ العامة لنظرية الطنين، ومن ثم مناقشة هذه المبادئ متخذين مثالاً على ذلك بنية جذر الأأليل.

(أ) عندما يكون ممكناً تمثيل بنية الجزيء ببنيتين أو أكثر تختلف عن بعضها بتوزع الالكترونات فيها مع بقاء ترتيب النوى الذرية في الجزيء فإنه يقال أن هناك طنيناً. وتكون البنية الحقيقية للجزيء هجيناً hybrid من هذه البنى الطنينية، ولا يمكن تمثيلها بأي واحدة منها. وتسهم كل من هذه البنى في بنية هذا الهجين.

(ب) عندما يكون لهذه البنى المساهمة الاستقرار نفسه (أي تملك الطاقة نفسها) يكون للطنين عندئذ دور مهم. يعتمد إسهام كل من البنى الطنينية في بنية الهجين على الاستقرار النسبي للبنية المساهمة: فكلما كانت البنى أكثر استقراراً كلما كان إسهامها في بنية الهجين أكبر.

(جـ) يعد الهجين الطنيني أكثر استقراراً من أي من البنى المساهمة. تدعى الزيادة في الاستقرار طاقة الطنين. وكلما كانت البنى المساهمة متقاربة في استقرارها كانت طاقة الطنين أكبر.

يمكن للطنين أن يحدث فقط بين البنى المحتوية على العدد نفسه من الالكترونات المفردة. فعلينا أن نهتم بهذا التحديد للطنين فقط عند التعامل مع الجذور الثنائية وهي الجزيئات المحتوية على الكترونين غير متزاوجين. ولا يحصل الطنين بين البنية ثنائية الجذر وبين البنية التي تكون جميع الكتروناتها متزاوجة.

7.11 الجذر الأأليلي بوصفه هجيناً طنينياً The allyl radical as a resonance hybrid

يعد جذر الأأليل في ضوء نظرية الطنين هجيناً طنينياً للبنيتين I و II:

$CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot$ (I) $\qquad$ $\cdot CH_2{-}CH{=}CH_2$ (II)

ويعني هذا ببساطة أن جذر الألليل لا يتوافق مع I أو II بل مع بنية وسيطة بينهما. وبما أن I و II متكافئتان تماماً وبالتالي تملكان الاستقرار نفسه فإن علاقة الهجين الطنيني بالنبنيتين I و II متكافئة، وهذا يعني أن إسهام كل من البنيتين I و II في بنية الهجين الطنيني متكافئة.

وهذا لا يعني أن جذر الألليل يتألف من جزيئات نصفها يوافق I ونصفها الآخر يوافق II. ولا يعني أيضاً بأن الجزيء المنفرد يتحول بين البنيتين I و II. فجميع الجزيئات هي نفسها وكل منها يملك بنية متوسطة بين I و II.

وهناك تشابه مفيد مع الهجائن الحية اقترحه البروفيسور ج. و. ويلاند من جامعة شيكاغو. فعندما نقول عن البغل أنه هجين من الفرس والحمار، فإننا لا نعني أن بعض البغال أفراس وبعضها الآخر حمير، ولا يعني ذلك أيضاً أن بغلاً ما يعدّ فرساً بعض الوقت وحماراً في أوقات أخرى. نحن نعني ببساطة أن البغل حيوان ينتسب إلى الفرس والحمار، ويمكن أن يعرّف بصورة ملائمة استناداً إلى هذه الحيوانات المألوفة.

هناك تشبيه أكثر دقة استعمله البروفيسور جون. د. روبرتس من معهد كاليفورنيا التقاني. لقد وصف هذا الرحالة الأوروبي المختص بالعصور الوسطى بعد عودته من رحلته إلى الهند الكركدن على أنه هجين من التنين والحصان المقرّن. وهو وصف مقبول لحيوان حقيقي استناداً إلى وصف حيوانين تخيليين غير حقيقيين.

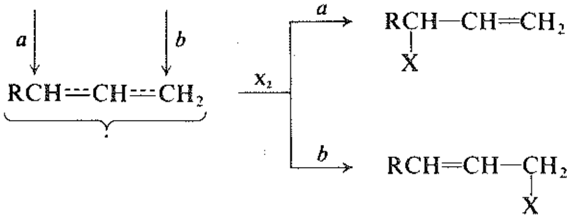
يجب أن يكون مفهوماً أن قيامنا برسم بنيتين من أجل تمثيل جذر الألليل لا يدل على أن أياً من هاتين البنيتين (أو الجزيئات) لها وجود حقيقي، فالصورتان ضروريتان بسبب تطور طرائقنا البدائية إلى حد ما في تمثيل الجزيئات. ونحن نرسم صورتين لأن أياً من هاتين الصورتين وحدها غير كافية. فليس مستغرباً أنّ جزيئات معينة لا يمكن تمثيلها ببنية واحدة من البنى التي استعملناها. وعلى العكس من ذلك فإن الحقيقة المثيرة هي أن التمثيل (نقطة خط ┄) الذي يستعمله الكيميائيون العضويون قد انتشر انتشاراً واسعاً. تخبرنا نظرية الطنين أن جذر الألليل لا يحتوي على رابطة أحادية كربون ـ كربون واحدة كما في I و II، بل يحتوي على رابطتين متماثلتين، كل منهما تعد وسطاً بين الرابطة الأحادية والرابطة الثنائية. وهذا النوع الجديد من الروابط وهي الرابطة الهجينة وُصفت على أنها رابطة ونصف، ويقال أن هذه الرابطة تملك نصف خاصية الرابطة الأحادية ونصف خاصية الرابطة المزدوجة.

$$\underbrace{CH_2 \cdots CH \cdots CH_2}_{III} \quad \text{تكافئان} \quad [\underset{I}{CH_2=CH-CH_2\cdot} \quad \underset{II}{\cdot CH_2-CH=CH_2}]$$

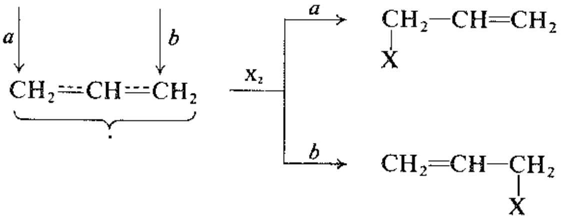
إن الالكترون المفرد ليس متوضعاً على أي من ذرتي الكربون، وهو غير متوضع إطلاقاً بل موزع بصورة متساوية على كل من ذرتي الكربون الطرفيتين. ويمكن تمثيل الجزيء الهجين التناظر بالصيغة III.

البنية التي جرى التوصل إليها هي بنية على درجة عالية من التناظر أظهرها طيف الـ ESR المأخوذ لجذر الألليل.

تعد إعادة الترتيب الألليلية نتيجة طبيعية للطابع الهجيني لجذر الألليل. وتكون ذرات الكربون الطرفية في المنظومة الألليلية ثلاثية الكربون متكافئة تماماً في جذر الألليل نفسه، وشديدة التشابه في جذر الألليل المستبدل غير المتناظر. وعندما يتفاعل الهالوجين مع جذر كهذا فإنه يمكنه أن يرتبط إلى أي من ذرات الكربون الطرفية.



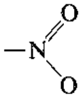
وحيثما تسمح البنية كما في 1-الأوكتن مثلاً فإن الارتباط إلى أي من الطرفين يظهر تكوّن منتجين مختلفين. ففي حالة جذر الألليل غير المستبدل نفسه يتكون المنتج نفسه بصرف النظر عن الطرف الذي يرتبط إليه الهالوجين، وهكذا لا يلاحظ حدوث إعادة ترتيب.



ولكن يمكن أن يكون هناك شك ضئيل في أن كلا ذرتي الكربون تكونان هدفاً للهجوم.

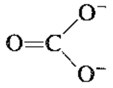
مسألة 3.11 يمكن في الواقع تتبع إعادة الترتيب التي هي الارتباط إلى أي من نهايتي جذر الألليل في تفاعل كلورة البروبيلين. اشرح كيف يحدث ذلك.

مسألة 4.11 تمثل زمرة النترو NO_2– عادة كما يلي:



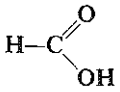
تبين القياسات الفعلية أن الرابطتين نتروجين ـ أكسجين في مركب النترو تملكان الطول نفسه. ففي نترو الميتان مثلاً، CH_3NO_2، يبلغ طول كل من الرابطتين نتروجين ـ أكسجين 1.21 Å، في حين يبلغ طول الرابطة الأحادية نتروجين ـ أكسجين 1.36 Å، ويبلغ طول الرابطة المزدوجة نتروجين ـ أكسجين 1.18 Å. ما هو أفضل تمثيل لزمرة الـ NO_2–؟

مسألة 5.11 يمكن تمثيل أيون الكربونات CO_3^{2-}على النحو التالي:



أظهرت القياسات الفعلية أن جميع الروابط كربون ـ أكسجين في $CaCO_3$ تملك الطول نفسه وهو 1.31 Å، في حين يبلغ الطول العادي للرابطة الأحادية كربون ـ أكسجين 1.36 Å، ويبلغ طول الرابطة المزدوجة كربون ـ أكسجين 1.23 Å. ما هو أفضل تمثيل للأيون CO_3^{2-}؟

مسألة 6.11 كيف تفسر الحقائق التالية: يحتوي حمض الفورميك HCOOH على رابطتي كربون ـ أكسجين طول إحداهما 1.36 Å وطول الأخرى 1.23 Å، بينما تحتوي فورمات الصوديوم $HCOO^-Na^+$ على رابطتي كربون ـ أكسجين متساويتين طول كل منهما 1.27 Å. راجع الفقرة 13.19 للتأكد من إجابتك.



حمض الفورميك

8.11 استقرار جـذر الألليل Stability of the allyl radical

قدمت نظرية الطنين النتيجة المهمـة التالية: يعد الهجيـن الطنينـي لجـذر الألليـل أكثر اسـتقراراً مـن أي مـن البنـى المساهمة في بنيته لأنه يحتوي على طاقة أقل من أي منهما. يدعى هذا الاستقرار الإضافي الـذي يملكـه الجـزيء طاقـة الطنين. ولما كانت هذه البنى المساهمة متكافئة تماماً وبالتالي تمتاز بالاستقرار نفسه، فيمكننا توقع استقرار كبـير لهـذا الجذر بفعل الطنين.

ما هو مقدار طاقة الطنين لجذر الألليل؟ لمعرفة القيمة الصحيحة لهـذه الطاقـة علينـا مقارنـة جـذر الألليـل الهجينـي الحقيقي مع أي من بنيتي الجذر I أو II اللتين لا وجود لهما، وهو ما لا يمكن تحقيقه تجريبياً. غـير أنـه يمكننـا تقديـر طاقة الطنين بمقارنة تفاعلين: أحدهما تفارق (تفكيك) البروبان مكوناً جذر نظامي البروبيل، والآخـر تفـارق البـروبيلين مكوناً جذر الألليل.

$$\underset{\text{البروبان}}{CH_3CH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{جذر نظامي البروبيل}}{CH_3CH_2CH_2\cdot} + H\cdot \qquad \Delta H = +98 \text{ كيلو حريرة}$$

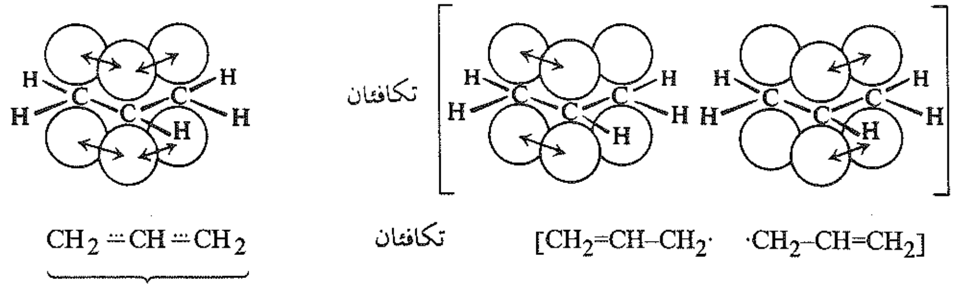
$$\underset{\text{البروبيلين}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} \longrightarrow \underset{\text{جذر الألليل}}{CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot} + H\cdot \qquad \Delta H = +88 \text{ كيلو حريرة}$$

يمكن تمثيل البروبان وجذر نظامي البروبيل والبروبيلين تمثيلاً مقبولاً بنيـة وحيـدة، أمـا جـذر الألليـل فيعـد هجينـاً طنينياً. نرى أن الفرق الطاقي بين البروبيلين وجذر الألليل يساوي 10 كيلو حريرة/مول (98 - 88) وهو أقـل مـن الفـرق الطاقي بين البروبان وجذر نظامي البروبيل: تعزى طاقة التفارق المنخفضة، بصورة كلية، إلى الاستقرار الطنينـي لجـذر الألليل، وتقدر طاقة الطنين بـ 10 كيلو حريرة/مول.

9.11 الصورة المدارية لجذر الألليل Orbital picture of the allyl radical

لكي نحصل على صورة أكثر وضوحـاً لماهيـة الهجيـن الطنينـي، ولكـي نفهـم، بخاصـة، كيـف يحـدث الاسـتقرار الطنيني، دعنا نتفحص المدارات الرابطة في جذر الألليل.

بما أن كل ذرة كربون ترتبط إلى ثلاث ذرات أخرى، فإن جذر الألليل يستعمل مداراته sp^2 (وهو يشبه فـي ذلـك الإيتيلين، انظر الفقرة 2.8). يعطي تراكب هذه المدارات بعضها مع بعض ومع المدارات s لذرات الهيدروجين الخمسـة الهيكل الجزيئي الوارد في الشكل (1.11) الذي له زوايا رابطية تساوي كل منها 120°. إضافة إلى ذلك يبقى عنـد كـل ذرة كربون، كما هو معروف، مدار p يتألف من فصيـن متكـافئين (انتفـاخين) يقـع أحدهمـا فـوق مسـتوي الروابـط σ والآخر تحته ويشغل هذا المدار الكترون وحيد.



$CH_2 \cdots CH \cdots CH_2$ تكافئان $[CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot \quad \cdot CH_2{-}CH{=}CH_2]$

الشكل 1.11 : جذر الألليل. المدار p للكربون الوسط يتراكب مع المدارات p في كلا الجانبين ليسمح بعدم توضع الالكترونات.

وبصورة مشابهة لما هو في الإيتيلين فإن المدار p لإحدى ذرات الكربون يمكنه التراكب مع المدار p لذرة الكربون المجاورة، مما يسمح للالكترونات بالتزاوج مكونة الرابطة. وبهذه الطريقة يمكن الحصول على البنى المساهمة إما I أو II التي تحتوي على الالكترون الفردي الذي يشغل المدار p في ذرة الكربون الباقية. غير أن التراكب ليس مقصوراً على زوجي المدارات p كما في الإيتيلين، بل يتعداه حيث يقوم المدار p لذرة الكربون الوسطى بالتراكب بصورة متساوية مع المدارات p لكل من ذرتي الكربون اللتين يرتبط بهما. وتكون النتيجة سحابتين الكترونيتين π مستمرتين، تقع إحداهما فوق مستوي الذرات، في حين تقع الأخرى تحتها.

وبما أنه لا يمكن لأكثر من الكترونين شغل المدار نفسه (مبدأ الاستبعاد الباولي) فإن السحابات π هذه تكون مكونة من مدارين (الفقرة 5.28). يحتوي أحدهما على الكترونين π وهو يغطي ذرات الكربون الثلاث. أما الآخر فيحتوي على الالكترون π الثالث المفرد، وهو موزع بالتساوي بين الكربونات الطرفية.

يحدث تراكب المدارات p، في كلا الاتجاهين، وتكون المشاركة الناتجة من كل الكترون متوافقة مع تصورنا السابق لجذر الألليل من حيث كونه هجيناً طنينياً لبنيتين. وتعد طريقتا التمثيل وهما رسم عدة بنى طنينية ورسم سحابة الكترونية مجرد محاولات بدائية تستخدم فيها الصور لشرح فكرة دور الزوجين الالكترونيين المعنيين في ربط أكثر من نواتين ببعضهما. وهذا يشير إلى قدرة الالكترونات π على المشاركة في عدة روابط، وهو ما يطلق عليه عدم توضع الالكترونات delocalization of electrons، وهذا يؤدي إلى تكون روابط أقوى وجزيء أكثر استقراراً. ولهذا السبب يستعمل غالباً اصطلاح طاقة عدم التوضع بدلاً من طاقة الطنين.

تعزى قوة الرابطة التشاركية إلى أن الالكترون ينجذب بفعل نواتين بقوة أكبر من قوة جذب نواة واحدة.

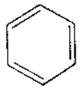
رأينا سابقاً (الفقرة 22.2) أن جذر المتيل لا يكون مستوياً تماماً: أي أن تهجين الكربون يمكن أن يكون متوسطاً بين sp^2 و sp^3. أما بالنسبة إلى جذر الألليل والعديد من الجذور الحرة الأخرى فإن البنية المستوية ضرورية لأنها تسمح بحدوث تراكب المدارات p الذي يؤدي إلى استقرار الجذر.

استناداً إلى البنى ذات الروابط التكافؤية التقليدية التي استعملناها يصبح صعباً أن نتصور بنية وحيدة تتوسط البنيتين I و II. من ناحية أخرى تعطينا المقارنة المدارية صورة أكثر وضوحاً لجذر الألليل، فوفقاً لهذه المقارنة تتوسط الكثافة الالكترونية التي تربط الكربون المركزي إلى كل من ذرتي الكربون الكثافة الناتجة عن الرابطة الأحادية والرابطة المزدوجة.

بقي الكيميائيون عدة أجيال يستعملون كلمة «مترافق» لوصف جزيئات تحتوي على روابط أحادية ومزدوجة (أو ثلاثية) متناوبة، ومثالاً على ذلك نذكر 1،3-البوتاديئن، أو نذكر، بخاصة، البنزين.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

1،3-البوتادين



البنزين

وقد أعطيت تسمية خاصة لمركبات تمتاز بهذا الملمح البنيوي، حيث لوحظ أنها تملك خواصاً معينة مميزة.

ومع ظهور نظرية الطنين في الثلاثينات من هذا القرن، عُزيت الخواص المميزة لهذه الجزيئات المترافقة إلى التفاعل المتبادل بين المدارات π لرابطتين مزدوجتين أو أكثر. والتراكب هنا يشبه كثيراً التراكب الحاصل في الرابطة المزدوجة الموجودة في جذر الألليل والذي يحتوي على المدار p المتضمن الكتروناً فردياً. أصبح معنى كلمة «مترافق» أكثر

شمولية، فأصبح يتضمن أيضاً التجاور juxtaposition بين الرابطة المزدوجة وأي مدار π أو p، وهذا التجاور يسمح بحدوث التراكب. ومع مفهوم فرط الترافق hyperconjugation أمكن توسيع مفهوم الترافق ليشمل تأثيراً متبادلاً مشابهاً يحدث بين الروابط من مختلف الأنواع، حيث تشارك أيضاً في الترافق الروابط σ شأنها في ذلك شأن الروابط π أو p.

وهكذا يعد جذر الألليل جزيئاً مترافقاً. ونحن نفسر خواصه المتميزة كما نفعل في الجزيئات المترافقة استناداً إلى نظرية الطنين. يمكننا أن نتوقع أن تلعب الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون دوراً خاصاً بوصفها متبادلاً يقوم، مهما كان موضعه في الجزيء، بخلق منظومة مترافقة، ووفقاً لتفسيرنا يجب أن توجد هذه المنظومة على هيئة هجين طنيني.

> **مسألة 7.11** يلاحظ في التفاعل الموصوف في المسألة 2.11 أن 1–كلورو–2–البوتن الناتج من مقرون–2–البوتن هو بخاصة المركب المماكب المقرون، وأن 1–كلورو–2–البوتن الناتج من مفروق–2–البوتن هو بخاصة المركب المماكب المفروق. ماذا يبين ذلك بالنسبة للجذور الألليلية المتوسطة؟ كيف تعلل هذا على أساس بنيتها؟ (انظر الفقرة 5.8).

10.11 استعمال نظرية الطنين Using the resonance theory

تكمن الفائدة الكبرى والقيمة العظيمة لنظرية الطنين في كونها تحتفظ بالنموذج البسيط للتمثيل البنيوي الذي استعملناه حتى الآن في هذا الكتاب. وهذا ما يؤكده التفسير المعقول لاستقرار البنية. فلو أمكن رسم صيغة معقولة فقط للجزيء فهذا يعني أنه يمكن لبنية واحدة أن تصف الجزيء بصورة ملائمة.

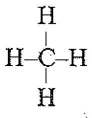
إن معيار المعقولية ليس غامضاً كما يبدو. فحقيقة أن بنية خاصة تبدو معقولة يعني بأننا صادفنا سابقاً مركباً يمكن تفسير خواصه ببنية من ذلك النمط. لذلك يجب أن تمثل البنية ترتيباً من الذرات والالكترونات مستقراً نوعاً ما. فمثلاً تبدو في حالة جذر الألليل كل من البنى المساهمة معقولة لأننا صادفنا مركبات مثل الألكنات والجذور الحرة التي لها سمات هذه البنية.

توجد معايير أخرى يمكن استخدامها لتقييم الاستقرارات النسبية للبنى المساهمة. وأحد هذه المعايير ذات علاقة بما يلي.

(أ) الكهرسلبية وموضع الشحنة: فمثلاً الطريقة المناسبة للدلالة على قطبية (الخاصية الأيونية) الرابطة هيدروجين ـ كلور هي تمثيل HCl هجيناً طنينياً للبنيتين I و II:

H–Cl	H^+Cl^-
I	II

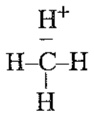
من جهة أخرى، يمكن تمثيل الميتان بصورة ملائمة ببنية واحدة III.



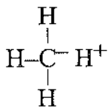
III

على الرغم من إمكانية رسم بنى أيونية إضافية IV و V فإن بنى كهذه ليست مستقرة بسبب توضع شحنة سالبة على ذرة الكربون ذات الكهرسلبية المنخفضة.

إلخ...



IV



V

نتوقع أن تكون مساهمتا IV و V في بنية الهجين مهملتين وبالتالي يمكن تجاهلهما.

سنستعمل في الفصول اللاحقة معايير معينة أخرى لتساعدنا في تقييم استقراريات البنى المساهمة الممكنة:

(ب) عدد الروابط (الفقرة 19.11).

(جـ) تبعثر (أو توزع) الشحنة (الفقرة 16.15).

(د) الثمانية التامة المقابلة للثمانية غير التامة (الفقرة 18.15).

(هـ) فصل الشحنة (الفقرة 12.19).

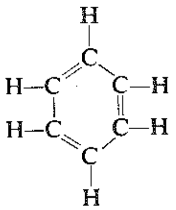
أخيراً سنجد حالات معينة تبين فيها أطوال الروابط وعزوم ثنائيات القطب والتفاعلية بأن الوصف الدقيق للجزيء المعطى يتطلب إسهاماً من بنى من النوع الذي يبدو غير معقول لنا (الفقرة 11.11)، وهذا، ببساطة، يذكرنا بمعرفتنا القليلة عن بنية الجزيئات، وعلينا أن نتهيأ لتغيير أفكارنا عما هو معقول ليتوافق ذلك مع الحقائق التجريبية.

وفي الفقرة التالية سنصادف بنى مساهمة تبدو حقاً غريبة جداً.

مسألة 8.11 البنزين C_6H_6 جزيء مستوٍ تبلغ زواياه الرابطية 120° وتبلغ أطوال الروابط كربون ـ كربون فيه 1.39 Å. تساوي حرارة هدرجته (أي إضافة ثلاثة جزيئات من الهيدروجين إليه) 49.8 كيلو حريرة/مول، بينما تساوي حرارة هدرجة حلقي الهكسن (ضم مول واحد من الهيدروجين) 28.6 كيلو حريرة/مول، وتساوي 55.4 كيلو حريرة/مول في حالة 1،3–حلقي الهكساديئن (ضم مولين من الهيدروجين).

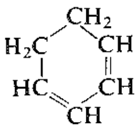
(أ) هل يمكن تمثيل البنزين تمثيلاً ملائماً باستعمال صيغة كيكوليه الواردة أدناه؟

(ب) اقترح بنية أفضل للبنزين مستعملاً عبارات الروابط التكافؤية والمدارية. (تأكد من إجابتك بمراجعة الفقرتين 7.14 و 8.14).

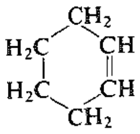


البنزين

(صيغة كيكوليه)



1،3–حلقي الهكساديئن



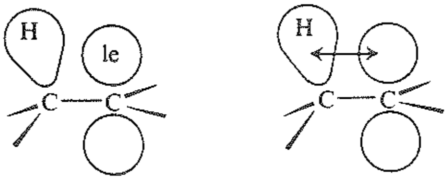
حلقي الهكسن

11.11 الاستقرار الطنيني للجذور الألكيلية: فرط الترافق

Resonance stabilization of alkyl radicals: Hyperconjugation

لنعمم نظرية الطنين على هذه الحالة التي على الرغم من أنها لا تتضمن روابط مزدوجة فهي تتضمن نوعاً من الترافق.

دُرِسَ الاستقرار النسبي للجذور الألكيلية الثالثية والثانوية والأولية استناداً إلى الأسس نفسها التي دُرِس وفقها استقرار جذر الألليل: فعدم التوضع في هذه المرة يحدث نتيجة التراكب بين المدار p المشغول بالكترون فردي والمدار σ في زمرة الألكيل (الشكل 2.11).



(أ) (ب)

الشكل 2.11 : فرط الترافق في جذر الألكيل الحر. (أ) مدارات σ و p منفصلة. (ب) مدارات متراكبة

تستطيع الالكترونات الفردية عبر هذا التراكب المساعدة، إلى درجة ما، في ربط ثلاث نوى، اثنتان كربونيتان وواحدة هيدروجينية بعضها إلى بعض. يدعى هذا النوع من عدم التوضع الذي يتضمن المدارات الرابطة σ فرط الترافق hyperconjugation.

يمكننا في ضوء نظرية الطنين القول أن جذر الإتيل، مثلاً، يعد هجيناً ليس فقط من أجل البنية العادية I، بل أيضاً من أجل البنى الثلاث II و III و IV التي ترتبط فيها ذرتا الكربون برابطة مزدوجة، بينما يبقى الالكترون الفردي مرتبطاً إلى ذرة الهيدروجين.

I II III IV

إذا نُظر إلى هذه البنى الطنينية (التي هي دون رابطة) كل على حدة فإنها تبدو غريبة، أما إذا أخذت مجتمعة فهذا يعني أن الرابطة كربون ـ هيدروجين أقل إلى حد ما من الرابطة الأحادية، وأن الرابطة كربون ـ كربون لها بعض خاصية الرابطة المزدوجة، أما الالكترون الفردي فيكون مرتبطاً جزئياً إلى ذرات الهيدروجين. إن الإسهام المقدم من هذه البنى غير المستقرة ليس ذا شأن إذا قورن بالإسهام المقدم من البنى المتكافئة في حالة جذر الألليل. وإن الاستقرار الناتج ليس تقريباً كبيراً. يعتقد أن استقرار جذر الإتيل يزيد نحو 6 كيلو حريرة عما هو في حالة جذر المتيل وهو يمثل الفرق (104 ـ 98، الفقرة 24.3) حيث يكون الطنين غير ممكن.

إذا عممنا هذه الفكرة لتشمل جذر إيزو البروبيل، فإننا نجد ست بنى فرط ـ ترافق بدلاً من ثلاث. (ارسمها). وكلما زاد عدد البنى المساهمة كلما زاد عدم توضع الالكترون المفرد، وهذا يعني استقراراً أكبر للجذر.

ونجد طبقاً لهذا التوقع أن طاقة تفارق الرابطة إيزو البروبيل ـ هيدروجين هي 95 كيلو حريرة فقط، وهذا يدل على طاقة طنين مقدارها 9 كيلو حريرة/مول (104 ـ 95).

أما جذر ثالثي البوتيل فيجب أن يكون له تسع بنى فرط ترافق (ارسمها). وفي هذه الحالة تبلغ طاقة تفارق الرابطة 92 كيلو حريرة، هذا يدل على طاقة طنين مقدارها 12 كيلو حريرة (104 ـ 92).

وخلاصة ما ذكر هو أن الاستقرار النسبي للجذور الحرة التي درسناها تتعين بعدم توضع الالكترونات. يتحقق عدم

التوضع بتراكب المدار p المشغول بالكترون فردي إما مع السحابة الالكترونية π في الرابطة المزدوجة في جذر الألليل، أو مع الروابط σ في جذور الألكيل.

اقترح ر. س. موليكان من جامعة شيكاغو فكرة عن فـرط الـترافق أول مـرة عـام 1939. وقـد أثـارت فـي حينهـا جـدلاً كـبيراً (الفقـرة 20.11). وأجريت بحوث مهمة على هذه الفكرة وما زالت هيئة البحـوث مسـتمرة بغيـة تقويـم أهميـة التـأثيرات الفـرط ـ ترافقيـة. (تسـلم موليكان جائزة نوبل على هذا العمل).

مسألة 9.11 افتُرض أن الاستقرارات النسبية لكاتيونـات الألكيـل لا تتعيـن بالتـأثيرات التحريضيـة فحسـب، بـل بالاستقرار الطنيني أيضاً. كيف تعلل ترتيب استقرار الكاتيونات على النحو التالي؟

المتيل < الإتيل < إيزو البروبيل < ثالثي البوتيل

12.11 كاتيون الألليل بوصفه هجيناً طنينياً The allyl cation as a resonance hybrid

دعنـا نعـود إلـى الكيميـاء اللامتجانسـة لـنرى كيـف تتـأثر بوجـود رابطـة مزدوجـة فـي الجـزيء الركـيزة. بمـا أن الكربوكاتيونات تعد مواد متوسطة مهمة في كثير من التفاعلات اللامتجانسة فسنبدأ بتفحص كاتيون الألليل.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2^+$$

كاتيون الألليل

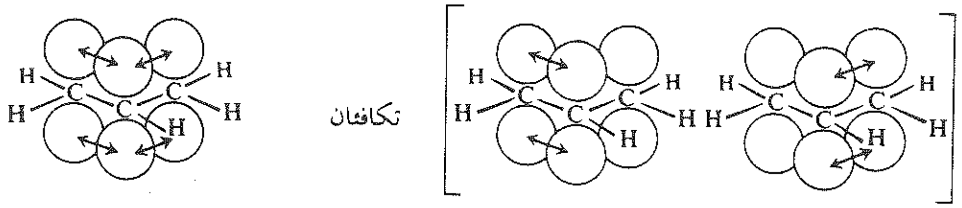
بنية تقليدية

قبل النظر في الحقائق دعنا نرى أي تنبؤات يمكننا اقتراحهـا بالنسـبة لهـذا الكربوكـاتيون مسـتعملين نظريـة الطنين الجديدة. نبدأ عادة بتفحص بنية الجزيء. يمكننا رسم كاتيون الألليل وفق البنية I، كما يمكننا رسمها أيضاً وفـق البنيـة II. نرى أن هاتين البنيتين I و II تحققان شروط الطنين، أي اختلاف البنى من حيث ترتيب الالكترونات فيها.

$$[\underset{\text{I}}{CH_2{=}CH{-}CH_2^+} \quad \underset{\text{II}}{^+CH_2{-}CH{=}CH_2}] \quad \text{تكافئان} \quad \underset{\text{III}}{\underbrace{CH_2 \overset{\cdots}{=} CH \overset{\cdots}{=} CH_2}_{\oplus}}$$

وطبقاً لنظرية الطنين لا تمثل البنية I ولا البنية II الكاتيون تمثيلاً ملائماً، فهو هجين طنينـي للبنيتيـن I و II ولـه بنيـة يمكن تمثيلها بالصيغة III. وبما أن البنيتين I و II متكافئتان تماماً لذلك يكون لهما نفس الاستقرار، وتسـهمان بصـورة متكافئة في بنية الهجين. وبصورة مشابهة لجذر الألليل، فإن كاتيون الألليـل لا يحتـوي علـى رابطـة أحاديـة كربـون ـ كربون أو رابطة مزدوجة كربون ـ كربون، بل يحتوي علـى رابطتيـن متشـابهتين، تعـد كـل منهمـا وسـطاً بيـن الرابطـة الأحادية والرابطة المزدوجة والشحنة الموجبة لا تتوضع على أي من ذرتي الكربون الطرفيتين، بل تكون ممتـدة عليهمـا معاً.

وبصورة مشابهة لما رأيناه بالنسبة لجذر الألليل، يمكننا الحصول على صورة واضحة لهذا الجزيء (كاتيون الألليل) بتفحص المدارات الرابطة فيه. يوجد في كل من البنى المساهمة مدار p عند ذرة الكربون المعوزة الكترونياً، ينتـج عـن التراكب بين هذا المدار p الفارغ والسحابة π في الرابطة المزدوجة عدم توضع الالكترونات π. يساعد كل مـن هذيـن الالكترونين على ربط نوى ذرات الكربون الثلاث ببعضها البعض. (الشكل 3.11).



$CH_2 \overset{...}{=} CH \overset{...}{=} CH_2$ تكافئان $[CH_2=CH-CH_2^+ \quad ^+CH_2-CH=CH_2]$

الشكل 3.11 : كاتيون الألليل. المدار p للكربون المتوسط تراكب مع المدارات p من كلا الجانبين، مما يسمح بعدم توضع الالكترونات.

والآن، وبناءً على البنية التي توصلنا إليها، ما هي تنبؤاتنا بشأن خواص كاتيون الألليل؟ بما أن I و II متكافئتان تماماً فإننا نتوقع أن يكون الطنين مهماً وأن يؤدي إلى زيادة في استقرار الجزيء.

ينشأ هذا التنبؤ من الحقائق الواردة في الجدول (3.1). تبلغ طاقة التفارق اللامتجانس للرابطة في كلوريد الألليل 173 كيلو حريرة، وهي أقل بـ 12 كيلو حريرة مما هي عليه في حالة كلوريد نظامي البروبيل، بينما لها القيمة نفسها في كلوريد إيزو البروبيل (170 كيلو حريرة). وعلى الرغم من كون I و II شكليتين وتعدان كاتيوناً أولياً، فإن كاتيون الألليل يشبه في استقراره الكاتيون الثانوي. يمكننا الآن توسيع ترتيب الكاتيونات من حيث استقرارها والوارد في الفقرة (19.5) على النحو التالي:

ترتيب استقرار الكربوكاتيونات $\quad °3 > \overset{\text{ألليل}}{°2} > °1 > CH_3^+$

يمكننا توقع أن يكون كاتيون الألليل متناظراً بالنسبة للكربون المركزي. الحقائق تبين مرة أخرى أن الأمر كذلك. حُضّر كاتيون الألليل والكاتيونات الألليلية المستبدلة المتناظرة في شروط حمضية قوية ودرست طيفياً. ودرس جيداً طيف تحت الأحمر لهذا الكاتيون، ولم يُظهِر الطيف وجود عصابتي امتصاص خاصتين بالاهتزاز الامتطاطي للروابط كربون ـ كربون، بل أظهر عصابة واحدة فقط. وقد ظهرت هذه العصابة عند تردد يقع في وسط الترددين المميزين للرابطتين C–C و C=C متكافئتين. أما شدة هذه العصابة فهي الأقوى من بين جميع شدات العصائب التي لوحظت في طيف تحت الأحمر المأخوذة للمركبات العضوية، وهي تشير إلى منظومة تحمل شحنة موجبة على ذرتي الكربون الطرفيتين.

13.11 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الألليلية: S_N1، التفاعلية، إعادة الترتيب الألليلية

Nucleophilic substitution in allylic substractes:

S_N1, reactivity, allylic rearrangement

إن تنبؤاتنا، حتى الآن، بشأن خواص كاتيون الألليل صحيحة. دعنا نرى ما يمكن توقعه من التفاعلات التي تشارك فيها كاتيونات الألليل بصفتها مركبات متوسطة، والتفاعل الذي سندرسه هو الاستبدال النوكليوفيلي من النمط S_N1.

لندرس، مثلاً، حلحلة solvolysis كلوريد الألليل:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OC_2H_5$$

كلوريد الألليل   ألليل إتيل إيتر

أو تفاعل الكحول الألليلي وهاليد الهيدروجين:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{HBr} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Br$$

الكحول الألليلي   بروميد الألليل

دعنا نفترض ولو للحظة أن هذه التفاعلات تجري وفق الآلية S_N1. ووفقاً لهذه الآليـة فإن الخطـوة المعيِّنـة لسـرعة التفاعل هي التحلل اللامتجانس الذي يعطي كربوكاتيوناً،و طبيعة هذا الكربوكاتيون هي التي تتحكم بدرجـة كبـيرة في مسار التفاعل.

$$R{-}X \longrightarrow R^+X^- \xrightarrow{:Z} R{-}Z + X^-$$

بما أن الركائز substrates في هذه الحالات هي ركائز ألليلية فإن الكاتيون المتوسط سيكون كاتيون ألليل.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}X \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2^+X^- \xrightarrow{:Z} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}Z + X^-$$

ركيزة ألليلية   كاتيون ألليل   منتج ألليل

ماذا يمكن أن نتنبأ به عن تفاعلات S_N1 في ضوء ما عرفناه حتى الآن عن كاتيون الألليل؟

يعني تشكل الكربوكاتيون في S_N1 السرعة الكلية للتفاعل. وجدنا حتى الآن أن سرعة تشكل الكربوكاتيونات سواء في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي أو الحذف أو الإضافة تتوافق مع استقرارها. يشبه كاتيون ألليـل الـذي درسـناه في الفقرة السابقة في استقراره الكاتيون الثانوي. لذلك نحن نتوقع أن تتفاعل الركائز الألليلية وفق الآلية S_N1 بسـرعة تشـبه السرعة التي تتفاعل بها الركائز الثانوية.

إن حلحلة الركائز الألليلية (مثل كلوريد الألليل أو توزيلات الألليـل) والتـي تتبـع الآليـة S_N1 تجـري تقريباً بسـرعة مشابهة لسرعة التفاعلات الموافقة المتضمنة الركائز الثانوية (وهي غالبا ما تكون أسرع). تتفاعل الركائز الثانوية، التـي رأيناها وفق S_N1 بصورة أسرع كثيراً من الركائز الأولية. يتكون في تفـاعلات الاسـتبدال النوكليوفيلي كـاتيون الألليـل مثله في ذلك مثل الكاتيون الثانوي بصورة أسرع بمليون مرة مما يصادف في حالة مثيلهما analog المشبع وهو كاتيون نظامي البروبيل. ويمكننا الآن توسيع ترتيب الكربوكاتيونات من حيث سرعة تكونها الوارد في الفقرة 21.5 علـى النحـو التالي:

سرعة تكوّن الكربوكاتيونات $°3 > °2 > °1 > CH_3^+$ (ألليل مع °2)

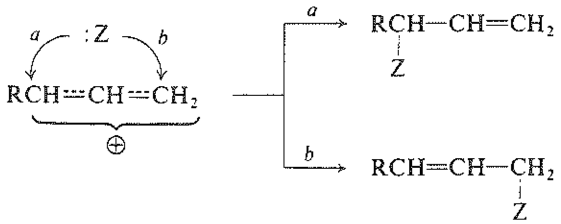
تتعلق التفاعلية التي ناقشناها لتونا بالركائز المحتوية على زمـرة الألليـل البسـيطة نفسـها $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$. ويـؤدي وجود المتبادلات الألكيلية عند أي من طرفي المنظومة الألليلية إلى زيادة التفاعلية.

مسألة 10.11 أجريت حلحلة عدد من الكلوريدات الألليلية في حمض الفورميك HCOOH المحتوي على كميات قليلة من الماء. فلوحظت السرع النسبية الآتية:

$CH_2{=}CHCH_2Cl$	$CH_2{=}CHCH(CH_3)Cl$	$CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$	$CH_3CH{=}CHCH_2Cl$
I	II	III	IV
1.0	5670	0.5	3550

ارسم البنى الملائمة، وعلل لماذا تثبط زمرة المتيل في III الحلحلة قليلاً، بينما تنشط زمرة المتيل الموجودة في IV (وهي الأبعد عن مركز التفاعل) الحلحلة بقوة، شأنها في ذلك تقريباً شأن زمرة المتيل في II.

لنقم بتنبؤ آخر: يمكننا أن نتوقع أن تفاعلات الركائز الألليلية وفق S_N1 يمكن أن تظهر إعادة الترتيب الألليلية. يحصل في الخطوة الثانية من S_N1 ارتباط النوكليوفيل مع الكربوكاتيون عند أي من ذرتي الكربون الطرفيتين في المنظومة الألليلية، وهكذا يعطي التفاعل، إذا سمحت البنية، منتجين مختلفين.



ما هي الحقائق؟ لننظر في تحول كلوريدات الألليلي المتماكبة IV و V إلى الإيترات الإتيلية VI و VII. يتفاعل في محاليل مركزة من إيتوكسيد الصوديوم في الإيتانول كل من الكلوريدات بحركية من المرتبة الثانية. يعطي IV منتجاً وحيداً هو VI، بينما يعطي V منتجاً وحيداً هو VII. أما إذا أجري التفاعل باستعمال تركيز عال من نوكليوفيل قوي فإنه يسير وفق الآلية S_N2، حيث يرتبط النوكليوفيل المهاجم إلى نفس الكربون الذي يفقد أيون الكلوريد.

$$\underset{\text{IV}}{CH_3CH{=}CH{-}CH_2Cl} \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5O^-} \underset{\text{VI}}{CH_3CH{=}CHCH_2OC_2H_5}$$

1-كلورو-2-البوتن — 1-إيتوكسي-2-البوتن

منتج وحيد

$$\underset{\text{V}}{CH_3CHClCH{=}CH_2} \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5O^-} \underset{\text{VII}}{CH_3{-}CH(OC_2H_5)CH{=}CH_2}$$

3-كلورو-1-البوتن — 3-إيتوكسي-1-البوتن

منتج وحيد

إذا سخنت الهاليدات نفسها في الإيتانول في غياب الأسس، يتغير مسار التفاعل بشكل مثير. وبغض النظر عن أي من الركيزتين ستخضع للتفاعل نجد دوماً أن الإيترين كلاهما يوجدان في منتجات التفاعل. ينزاح التفاعل في شروط الحلحلة نحو الآلية S_N1، وتحدث إعادة الترتيب الألليلية كما تنبأنا.

$$CH_3CH{=}CHCH_2Cl \ \text{أو}\ CH_3CHClCH{=}CH_2 \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3CH{=}CH{-}CH_2OC_2H_5 \ \text{و}\ CH_3CH(OC_2H_5)CH{=}CH_2$$

مسألة 11.11 يعطي 1،3–البوتاديئن عند معالجته بـ HCl مزيجاً من 3–كلورو–1–البوتن و 1–كلورو–2–البوتن. كيف تعلل تكوّن هذين المنتجين؟

14.11 استقرار الكربوكاتيونات: التأثير الطنيني

Stabilization of carbocations: the resonance effect

تكلمنا في مقدمتنا عن الاستقرار النسبي للكربوكاتيونات (الفقرة 18.5) ونوهنا بالأهمية العظيمة لهذه الخاصية في فهم كيميائيتها. ولما كان هناك توافق مهم بين استقرار الكربوكاتيونات واستقرار الحالات الانتقالية التي تؤدي إلى تكوّنها، فإن الحالات الانتقالية لهذه التفاعلات تنتمي إلى أنواع مختلفة.

يتوقف استقرار الكربوكاتيون الذي مرّ ذكره (الفقرة 20.5) على توزع الشحنة. وهذا بدوره يتوقف على كيفية حصول الكربون المعوز الكترونياً على الالكترونات من مواضع أخرى في الجزيء. يمكن أن يحدث ذلك عن طريق واحد، وهو التأثير التحريضي للمتبادل، حيث يحصل المنح الالكتروني على طول الهيكل الجزيئي أو عبر الفراغ ويتخامد تدريجياً مع ازدياد المسافة بين المتبادل ومركز التفاعل. (أما السحب الالكتروني فهو يكون طبعاً في الاتجاه المعاكس ويزيد الشحنة ويؤدي إلى عدم استقرار الكربوكاتيون).

وقد مرّ معنا أنه يمكن حدوث توزع الشحنة عن طريق آخر وهو التأثير الطنيني (أو التأثير الترافقي)، الذي يعزى إلى التراكب بين مدارات معينة. والتأثير الطنيني، خلافاً للتأثير التحريضي، لا تتخامد قوته مع ازدياد المسافة بين الذرات المتأثرة ببعضها، وهو ما أطلقنا عليه مفهوم الترافق conjugation.

ذكرنا سابقاً (الفقرة 17.5) أنه توجد سمتان لبنية الكربوكاتيون تعيّنان استقراره وهما وجود المدار p حتى ولو كان شكلياً فارغاً واستوائية الكربون المعوز الكترونياً. وسنوضح الآن كيف يحدث ذلك. يكون المدار p الفارغ في الكربوكاتيون المترافق جاهزاً للتراكب، وهو ما يوفر الكترونات إلى الكربون المعوز الكترونياً أضف إلى ذلك أن الاستوائية تجعل هذا التراكب ممكناً هندسياً.

سنرى أن الكربون المعوز الكترونياً يمكن أن يترافق مع ذرات أو زمر أخرى غير الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون البسيطة ويستطيع المدار الفارغ p أن يتراكب مع مدارات غير المدارات π وفي جميع الحالات يؤدي عدم توضع الالكترونات الناتج وتوزع الشحنة إلى استقرار الكربوكاتيون.

نجد في بعض التفاعلات أن الشحنة السالبة وليست الموجبة هي التي تتوزع. وتكون المركبات الأكثر استقراراً، وبالتالي الأسهل تشكلاً، والمركبات الأنيونية الأكثر أهمية التي سنصادفها مترافقة، وهي مدينة باستقرارها وأهميتها الكبيرة إلى توزع (تبعثر) شحنتها بفعل الطنين.

يكون عدم توضع الالكترونات بفعل الطنين هو العامل القطبي الأكثر قوة الذي يؤثر في استقرار الجزيئات المشحونة، موجبة كانت أم سالبة، وهو يلعب دوراً أساسياً في تعيين التوجيه والتفاعلية في تشكيلة واسعة من التفاعلات العضوية، وهو يؤثر حتى في مسار التفاعل نفسه.

مسألة 12.11 يخضع كلوريد ميتوكسي المتيل CH_3OCH_2Cl للحلحلة وفق S_N1 كما يبدو بسرعة أكبر بـ 10^{14} مرة مما هي عليه في حالة كلوريد المتيل، وحتى أكبر مما هي في حالة كلوريدات الألكيل البسيطة مهما كان الصنف الذي ينتمي إليه. علل بالتفصيل هذه السرعة الكبيرة جداً التي تعزى إلى زمرة CH_3O.

15.11 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الألليلية: S_N2

Nucleophilic substitution in allylic substrates: S_N2

لنعد إلى سلوك الركائز الألليلية في الاستبدال النوكليوفيلي. رأينا في التفاعلات الجارية وفق S_N1 أنها تشبه في تفاعليتها الركائز الثانوية المشبعة. وقد أرجعنا ذلك إلى توزع الشحنة الموجبة في الحالة الانتقالية في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل rate-determining step.

أما في الاستبدال النوكليوفيلي وفق S_N2 فقد وجد أن الركائز الألليلية تشبه تقريباً في تفاعليتها تفاعلية الركائز الأولية المشبعة، وهذا مقبول أيضاً، إذ أن العامل الرئيس المؤثر في تفاعلية S_N2 هو الإعاقة الفراغية، وأن الزمرة الألليلية تماثل في حجمها الزمرة الأولية غير المتفرعة.

تجمع زمرة الألليل أفضل ما في الزمرتين الثانوية والأولية من ميزات، فهي تشبه الزمرة الثانوية في قدرتها على توزيع الشحنة، كما أنها ليست من الضخامة بحيث تعيق الهجوم النوكليوفيلي.

مسألة 13.11 نرى من المسألة 10.11 أن تفاعلية 3-كلورو-1-البوتن تجاه الحلحلة أكبر بـ 5600 مرة من تفاعلية كلوريد الألليلي. وعلى العكس فقد وجد أنه في تفاعل من المرتبة الثانية مع إيتوكسيد الصوديوم في الإيتانول أن تفاعليته تعادل فقط 1/20 من تفاعلية كلوريد الألليل. كيف تفسر هذا التحول المثير في التفاعليات النسبية؟

16.11 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز الفينيلية. الكاتيونات الفينيلية

Nucleophilic substitution in vinylic substrates. Vinylic cations

لنكمل تفحصنا لتأثير الرابطة المزدوجة في الاستبدال النوكليوفيلي، ولننظر إلى الركائز التي تكون فيها الزمر المغادرة مرتبطة إلى ذرات الكربون ذات الروابط المزدوجة، وهذه الركائز هي الركائز الفينيلية.

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-W \;+\; :Z \;\longrightarrow\; -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-Z \;+\; :W$$

ركيزة فينيلية

رأينا سابقاً (الفقرة 24.5) أنه يمكن الكشف عن هاليد الألكيل بصورة ملائمة بترسيب هاليد الفضة غير الذواب، وذلك بتسخينه مع محلول كحولي لنترات الفضة. وهذا التفاعل مثال على الاستبدال النوكليوفيلي وهو الحلحلة بوساطة أيون الفضة الذي يزيح أيون الهاليد. يحدث هذا التفاعل مع البروميدات الثالثية والألليلية والبنزيلية، بينما يحتاج إلى خمس دقائق أو نحو ذلك مع البروميدات الأولية والثانوية.

أما الهاليدات الفينيلية (أو الهاليدات الأريلية، الفقرة 5.26) فلا تعطي هاليد الفضة في هذه الشروط. يمكن تسخين بروميد الفينيل مع محلول كحولي من $AgNO_3$ عدة أيام دون ظهور راسب من AgBr. تعد الهاليدات الفينيلية تجاه

الاستبدال النوكليوفيلي، عموماً، أقل تفاعلية إلى درجة كبيرة من أقرانها المشبعة. لا تستعمل الهاليدات الفينيلية في تفاعلات الاصطناع القائمة على أساس تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي والمستعملة في حالة هاليدات الألكيل.

كيف نعلل هذه التفاعلية المنخفضة للهاليدات الفينيلية؟ يقوم الأساس في فهم هذه المركبات على حقيقة أنها تحتوي على رابطة كربون ـ هالوجين قوية بشكل غير اعتيادي. يبين الجدول (3.1) أن طاقة تفارق الرابطة اللامتجانسة في كلوريد الفينيل هي 2.7 كيلو حريرة، في حين تبلغ 191 كيلو حريرة في كلوريد الإتيل و 227 كيلو حريرة في كلوريد المتيل. وتبدي الفلوريدات والبروميدات واليوديدات فروقاً مشابهة. يحتاج كسر الرابطة كربون ـ هالوجين في هاليد الفينيل إلى طاقة تزيد بمقدار يتراوح بين 16 ـ 18 كيلو حريرة عما هي عليه في حالة هاليد الإتيل الموافق. وإذا ما استثنينا الرابطة في هاليدات المتيل تعد الرابطة في هاليدات الفينيل أقوى من الروابط التي صادفناها حتى الآن.

سنناقش أسباب القوة غير العادية لهذه الرابطة فيما بعد (الفقرة 5.26). تعد الرابطة فينيل ـ هالوجين رابطة قوية جداً وسواء حدث الاستبدال النوكليوفيلي وفق S_N2 أو S_N1 فإن الخطوة المعينة لسرعة التفاعل تتضمن كسر الرابطة كربون ـ هالوجين. إن الرابطة في هاليدات الفينيل أقسى على الكسر، وبالتالي فإن التفاعل سيكون أبطأ.

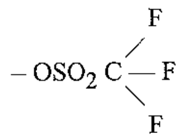
ليس مستغرباً أن يشكل توليد الكاتيونات الفينيلية بالتحلل اللامتجانس تحدياً للكيميائي العضوي. منذ الدراسة التي أجريت عام 1970 أصبح ممكناً الحصول على الكاتيونات الفينيلية على هيئة مواد متوسطة لها خواص مثيرة. وقد شارك العديد من الباحثين من عدة أقطار في هذا البحث، من بينهم مايكل هاناك (جامعة توبنجن)، وزفي رابابورت (جامعة القدس)، وجورجيو مودينا (جامعة بادوا)، وبيتر ستانغ (جامعة أوتاه).

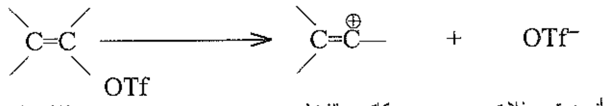
تتشكل الكاتيونات الفينيلية بسرعة عند الحلحلة وفق S_N1 وعند توفر الشرطين الآتيين:

(أ) الزمرة المغادرة جيدة للغاية.

(ب) الزمرة الفينيلية تحوي متبادلات مانحة للالكترونات.

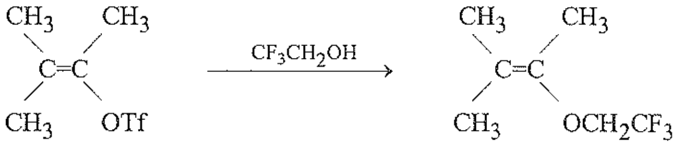
إن أكثر الزمر شيوعاً لهذا الغرض هي الزمرة المغادرة المتميزة سلفونات ثلاثي فلورو الميتان والمعروفة باسم تري فلات.





تساعد ذرات الفلور القوية الجذب للالكترونات بفعل توزيعها للشحنة السالبة في تثبيت أنيون تري فلات $CF_3SO_2O^-$ جاعلة من الحمض الوالد CF_3SO_2OH واحداً من أقوى حموض لوري ــ برونستد المعروفة. وهذا الحمض أقوى كثيراً من الحموض المألوفة مثل H_2SO_4 و $HClO_4$. وطبقاً لذلك يعد أنيون تري فلات أساساً ضعيفاً للغاية. وبالتالي واحداً من أكثر الزمر المغادرة جودة في الكيمياء العضوية. وجد أن تفاعلية تري فلات الألكيلات المشبعة تجاه الحلحلة أكثر من التوزيلات الموافقة بـ 10000 إلى 100000 مرة وبمليار مرة من الكلوريدات والبروميدات.

إن المتبادلات المانحة للالكترونات في الأشطار moiety الفينيلية هي الزمر الأريلية (الفقرة 18.16)، أما الزمر الألكيلية فهي كافية لتسمح للتفاعل بالسير وفق S_N1. نذكر مثالاً على ذلك:



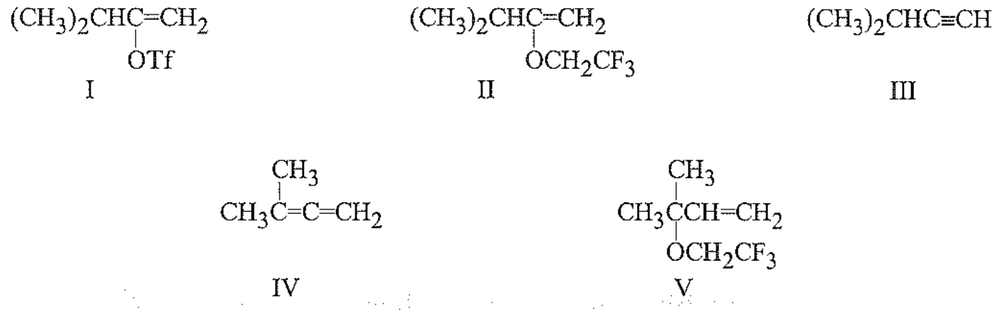
3-متيل-2-البوتن-2-يل تري فلات

3-متيل-2-البوتن-2-يل ثلاثي فلورو إتيل إيتر

لن نستطيع هنا صرف مزيد من الوقت لمناقشة خواص الكاتيونات الفينيلية، عدا عن القول أنها تشبه الكاتيونات الألكيلية المشبعة في كيميائيتها الغنية المتنوعة. ويمكن صنعها من أنواع متنوعة من الركائز وفق تفاعلات متنوعة. ويمكنها أن تقود إلى تفاعلات الحذف والاستبدال، ويمكنها أيضاً الخضوع لإعادة الترتيب وسنصادفها مرة أخرى في الفقرة (9.12).

ربما يكون الدرس الأكثر أهمية الذي نستطيع تعلمه من كل هذا ليس كيمياء الكاتيونات الفينيلية من حيث إثارتها للاهتمام فحسب، بل مسألة حُلّت بطريقة منطقية استناداً إلى مبادئ مباشرة straightforward تعلمناها: أهمية التفاعلات اللامتجانسة heterolytic لـ (أ) الزمر المغادرة الجيدة (ضعيفة الأساسية)، (ب) تحرر الالكترونات في الكاتيون المتشكل للعملية اللامتجانسة.

مسألة 14.11 لا تعطي معالجة التري فلات I بـ CF_3CH_2OH المركب II فقط بل III و IV و V أيضاً.
(أ) كيف تعلل تشكل III و IV؟ (ب) كيف تعلل تشكل V؟



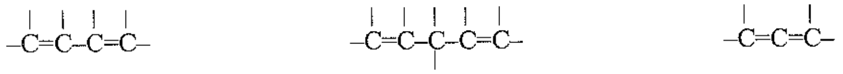
17.11 الديئنـــات: البنية والخواص Dienes: structure and properties

ناقشنا حتى الآن في هذا الفصل تأثير الرابطة المزدوجة بوصفها متبادلاً يؤثر في تفاعلات معينة تحـدث فـي مواضع أخرى في الجزيء كتفاعلات الاستبدال الجذري الحر والاستبدال النوكليوفيلي. لندرس الآن تأثيرها في كيمياء الألكن. ندرس أولاً تأثير الرابطة المزدوجة في كيمياء رابطة مزدوجة أخرى في الجزيء نفسه، حيـث نبـدأ بدراسـة شـكلها ثـم التفاعلات التي تخضع لها.

من أجل تحقيق ذلك سندرس بصورة رئيسة الديئنات، وهي الألكنات المحتوية على رابطتيـن مزدوجتيـن كربـون ـ كربون. وسنطبق ما ندرسه بصورة متكافئة على المركبات المحتوية على أكثر من رابطتين مزدوجتين.

تملك الرابطة المزدوجة في الديئن الخواص الأساسية نفسها التي تميز الرابطة المزدوجـة التـي درسـناها فيمـا سبق. ولكن في ديئنات معينة يطرأ تعديل على هذه الخواص بسبب وجود الرابطة المزدوجة الثانية، وسنركز اهتمامنا على هذه التعديلات.

تقسم الديئنات إلى ثلاثة أصناف تبعاً لترتيب الروابط المزدوجة فيها:



ديئن متراكم　　　روابط مزدوجة معزولة　　　روابط مزدوجة مترافقة

تدعى الروابط المزدوجة المتناوبة مع الروابط الأحادية «الروابط المترافقة conjugated» وتدعـى الروابـط المزدوجـة التي تكون منفصلة عن بعضها البعض بأكثر من رابطة أحادية واحدة «الروابط المعزولة isolated». أما الروبط المزدوجة التي تتشارك بذرة الكربون نفسها فتدعى «الروابط المتراكمة cumulated» وتدعى المركبات بالألّلينات.

$CH_3CH{=}C{=}CH_2$	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$
1،2–البوتاديئن	1،4–البنتاديئن	1،3–البوتاديئن
ألّلين		ديئن مترافق

تتوقف الخواص الكيميائية للديئنات على ترتيب الروابط المزدوجة فيهـا. تبـدي الروابـط المزدوجـة المعزولـة تـأثيراً ضئيلاً بعضها على بعض، ولذلك تتفاعل كل منها كما لو كانت الرابطة المزدوجـة الوحيـدة فـي الجـزيء. وفيمـا عـدا استهلاك الديئنات غير المترافقة كميات كبيرة من الكواشـف فـإن خواصهـا الكيميائية تتشـابه مـع الخـواص الكيميائيـة للألكنات البسيطة. أما الألّلينات فقد تزايد اهتمام الكيميائيين العضويين بها، ومع ذلك فلن نخصـص لدراسـتها إلا وقتـاً قليلاً.

سنركز اهتمامنا على الديئنات المترافقة وهي تختلف عن الألكنات البسيطة في النقاط الأربـع التاليـة: (أ) تعـد أكـثر استقراراً، (ب) هي المنتجات المفضلـة فـي تفـاعلات الحـذف، (جـ) تخضـع لتفـاعلات الإضافـة -1،4 الالكتروفيليـة والجذور الحرة، (د) هي أكثر تفاعلية تجاه الإضافة الجذرية الحرة.

18.11 استقرار الديئنات المترافقة Stability of conjugated dienes

إذا نظرنا بإمعان إلى الجدول (1.9) لوجدنا أن حرارة هدرجة الألكنات ذات البنى المتشابهة ثابتة تقريباً.

الجدول 1.11 : حرارات هدرجة الديئنات.

الديئن	ΔH الهدرجة كيلو حريرة/مول
1،4–البنتاديئن	60.8
1،5–الهكساديئن	60.5
1،3–البوتاديئن	57.1
1،3–البنتاديئن	54.1
2–متيل–1،3–البوتاديئن (الإيزوبرين)	53.4
2،3–ثنائي متيل–1،3–البوتاديئن	53.9
1،2–البروباديئن (أللين)	71.3

وتكون القيم في الألكنات أحادية الاستبدال ($RCH{=}CH_2$) قريبة جداً من 30 كيلو حريرة/مول، وتكون في الألكنات ثنائية الاستبدال ($R_2C{=}CH_2$ أو $R{-}CH{=}CH{-}R$) 28 كيلو حريرة/مول، أما في الألكنات ثلاثية الاستبدال ($R_2C{=}CHR$) فتبلغ حرارة الهدرجة 27 كيلو حريرة/مول تقريباً. يمكننا أن نتوقع أن تساوي حرارة هدرجة المركبات الحاوية على أكثر من رابطة مزدوجة مجموع حرارات هدرجة الروابط المزدوجة الداخلة في بنية هذه المركبات.

وجد أن هذه العلاقة الجمعية additive صحيحة في الديئنات غير المترافقة، ونجد من الجدول (1.11) أن حرارة هدرجة 1،4–البنتاديئن و 1،5–الهكساديئن مثلاً قريبة جداً من القيمة 2 × 30 كيلو حريرة أو 60 كيلو حريرة/مول.

تكون القيم المقاسة من أجل الديئنات المترافقة منخفضة قليلاً عما هو متوقع. يمكننا أن نتوقع أن تكون قيمة حرارة الهدرجة في 1،3–البوتاديئن 2×30 = 60 كيلو حريرة، أما القيمة الحقيقة فهي 57 كيلو حريرة، وهي أقل بـ 3 كيلو حريرة عما هو متوقع. وبالطريقة نفسها تكون القيم في الـ 1،3–البنتاديئن و 2،3–ثنائي متيل–1،3–البوتاديئن أقل مما هو متوقع بـ 2 ـ 4 كيلو حريرة.

حرارات الهدرجة

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$

المتوقعة: 28 + 30 = 58 كيلو حريرة

المحسوبة: 54

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

المتوقعة: 30 + 30 = 60 كيلو حريرة

المحسوبة: 57

$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$

المتوقعة: 28 + 28 = 56 كيلو حريرة

المحسوبة: 54

ماذا تنبئنا حرارات الهدرجة هذه عن الديئنات المترافقة؟ لنقارن استناداً إلى التقريب الوارد في الفقرة (4.9) بين 1،3–بنتاديئن (حرارة هدرجته 54 كيلو حريرة) وبين 1،4–البنتاديئن (حرارة هدرجته 61 كيلو حريرة). يستهلك كل منهما جزيئين من الهيدروجين معطياً المنتج نفسه وهو نظامي البنتان. إذا أطلق 1،3–البنتاديئن طاقة أقل من

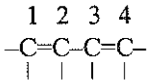
1،4–البنتاديئن فإن هذا يعني أنه يحتوي على طاقة أقل. ويمكن القول أن 1،3–البنتاديئن المترافق أكثر استقراراً من 1،4–البنتاديئن غير المترافق.

سنرى في الفصلين القادمين العوامل التي يمكن الاستناد إليها في تعليل الاستقرار النسبي للديئنات المترافقة، والألكنات البسيطة أيضاً.

مسألة 15.11 (أ) تنبأ عن حرارة هدرجة الأللين $CH_2=C=CH_2$. (ب) القيمة الفعلية هي 71 كيلو حريرة. ماذا يمكنك أن تقول عن الديئنات المتراكمة؟

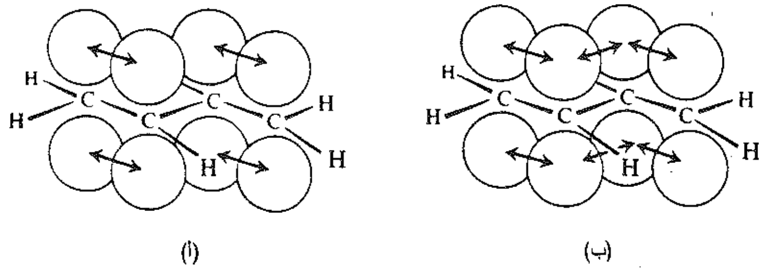
19.11 الطنين في الديئنات المترافقة Resonance in conjugated dienes

لنركز اهتمامنا على ذرات الكربون الأربع في أي منظومة ديئنية مترافقة. نكتب عادة الروابط C(1)–C(2) و C(3)–C(4) على هيئة روابط مزدوجة والرابطة C(2)–C(3) على هيئة رابطة أحادية.



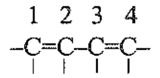
يتوافق هذا مع الصورة المدارية (أنظر الشكل 4.11آ) التي تتشكل فيها الروابط π نتيجة تراكب المدارات *p* لذرات الكربون C–1 و C–2 وكذلك تراكب المدارات *p* لذرات الكربون C–3 و C–4.

رأينا في جذر الألليل وكاتيونه أن الطنين ينتج من تراكب المدار *p* لذرة الكربون مع المدارات *p* من كلا الجانبين. يمكننا أن نتوقع، بالطريقة نفسها، أن يحدث مقدار معين من التراكب بين المدارات *p* ومدارات ذرتي الكربون C–2 و C–3، وهذا واضح في الشكل (4.11آ). يجعل عدم التوضع الناتج للالكترونات π الجزيء أكثر استقراراً: إذ يجذب كل زوجين من الالكترونات ـ وكذلك ينجذب ـ بفعل أربع نوى كربون وليس بفعل اثنتين فقط.

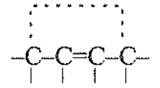


الشكل 4.11 : ديئن مترافق (أ) تراكب المدارات *p* مكونة رابطتين مزدوجتين
(ب) تراكب المدارات *p* مكونة منظومة مترافقة: عدم توضع الالكترونات π.

إذا استعملنا لغة البنى ذات الروابط التكافؤية التقليدية فإننا نرى أن الديئن المترافق يعد هجيناً طنينياً للبنيتين I و II. يمثل الخط المنقط في II رابطة شكلية formal، وهذا يعني ببساطة أن الكتروناً ما عند C–1 وآخر عند C–4 يملكان لفين ذاتيين متعاكسين، ويطلق عليهما اسم الكترونين متزاوجين.



I



II

وحسب المدى الذي تسهم الصيغة II في البنية، فإنها تضفي بعضاً من خاصية الرابطة المزدوجة على الرابطة C(2)–C(3)، وتضفي بعضاً من خاصية الرابطة الأحادية على الروابط C(1)–C(2) و C(3)–C(4). وهذا الأمر يجعل الجزيء أكثر استقراراً، والأهم من ذلك أنه يجعل الجزيء أكثر استقراراً مما نتوقعه وفق I (وهي البنية المساهمة الأكثر استقراراً).

يطلق تكون الروابط طاقة مؤدياً إلى استقرار المنظومة. وفي الحالة التي تكون فيها كل الأمور متكافئة، فإنه كلما ازداد عدد الروابط في المنظومة كانت البنية أكثر استقراراً.

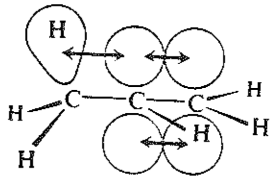
يعد عدد الروابط واحداً من المعايير (الفقرة 10.11) التي يمكن استعمالها في تقييم الاستقرار النسبي، وبالتالي الأهمية النسبية للبنية المساهمة. يمكننا أن نتوقع على هذا الأساس أن البنية II المحتوية على 10 روابط (تهمل الرابطة الشكلية) أقل استقراراً من البنية I المحتوية على 11 رابطة. يجب أن تكون طاقة الطنين في مثل هذا الهجين الناتج من بنى طنينية غير متكافئة، أقل مما هي في الهجين الناتج من بنى طنينية متكافئة. يجب أن تكون بنية الديئن المترافق أكثر شبهاً بـ I من II، حيث أن البنية I أكثر استقراراً تقدم إسهاماً أكبر في بنية الهجين.

وتوافقاً مع خاصية الجزيء للرابطة المزدوجة فإن طول الرابطة C(2)–C(3) في 1،3–البوتاديئن يبلغ 1.48 Å، مقارنة مع طول الرابطة الأحادية الصرفة 1.53 Å. أما طاقة الطنين في الديئن المترافق فتبلغ فقط 2 ـ 4 كيلو حريرة/مول، بينما تبلغ 10 كيلو حريرة/مول في جذر الأليل. (يمكن مراجعة الفقرة 20.11 للحصول على تفسير بديل).

20.11 الطنين في الألكنات. فرط الترافق Resonance in alkenes. Hyperconjugation

أظهرت حرارات الهدرجة (الفقرة 4.9) أن الألكنات مستقرة ليس بفعل الترافق فقط بل بوجود الزمر الألكيلية أيضاً، فكلما كان عدد الزمر الألكيلية المرتبطة إلى ذرات الكربون المرتبطة بروابط مزدوجة أكبر، كان الألكن أكثر استقراراً. لنأخذ أبسط مثال على ذلك حرارة هدرجة البروبيلين التي هي أقل من حرارة الإيتيلين بـ 2.7 كيلو حريرة، الأمر الذي يشير (نسبة إلى الألكان الموافق) إلى أن البروبيلين أكثر استقراراً من الإيتيلين بمقدار 2.7 كيلو حريرة.

يعزى الاستقرار بفعل الزمر الألكيلية إلى نفس العامل الأساسي الذي يؤدي إلى الاستقرار بفعل الرابطة المزدوجة، وهو عدم توضع الالكترونات، وفي هذه المرة عبر التراكب بين المدار π والمدار σ في الزمرة الألكيلية (الشكل 5.11).

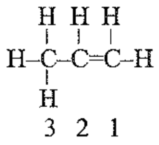


الشكل 5.11 : فرط الترافق في الألكن: التراكب بين المدارات σ و π.

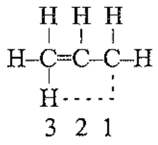
تستطيع الالكترونات الفردية عبر هذا التراكب أن تساعد إلى حد ما على ربط أربع نوى. يدعى عدم التوضع من هذا النوع والذي تشارك فيه مدارات الرابطة σ فرط الترافق (الفقرة 11.11).

يمكن تمثيل فرط الترافق استناداً إلى مفهوم الطنين بإسهام صيغ من النموذج II (الخط المنقط في II يمثل، كما

رأينا سابقاً، رابطة شكلية تشير إلى أن الالكترونين في الذرتين متزاوجان).



I



II

إن صيغاً مثل II تعد غريبة، إذ لا توجد رابطة حقيقية تربط بين الهيدروجين والكربون. إن هذه طريقة تقريبية وتشير إلى أن الرابطة كربون ـ هيدروجين أقل من الرابطة الأحادية، وأن الرابطة C(2)–C(3) لها بعض خواص الرابطة المزدوجة، وأن الرابطة C(1)–C(2) لها بعض خواص الرابطة الأحادية.

وتوافقاً مع الطابع الجزئي للرابطة المزدوجة، فإن طول الرابطة الأحادية في البروبيلين يبلغ 1.50 Å، في حين يبلغ طول الرابطة الأحادية الصرفة 1.53 Å.

كلما كان عدد الزمر الألكيلية المتصلة بذرات الكربون المرتبطة بالرابطة المزدوجة أكبر، كان عدد البنى المساهمة مثل II أكبر، وكان عدم توضع الالكترونات أكبر، وبالتالي كان الألكن أكثر استقراراً.

يدعى فرط الترافق من النوع الموصوف أعلاه فرط الترافق القرباني sacrificial hyperconjugation حيث توجد رابطة أقل من الرابطة الحقيقية في بنى مثل II في حين لا توجد مثل هذه الرابطة في I. وعلى العكس فإن النوع الذي صادفناه عند دراستنا للجذور الحرة والكربوكاتيونات لا يتضمن رابطة قربانية sacrifice bond ويدعى فرط الترافق التكافؤي isovalent hyperconjugation.

دار جدل حول فرط الترافق وكان من أبرز المشاركين في هذا الجدل م. ج. س. ديوار من جامعة فلوريدا الذي اعتقد أنه لا ضرورة للاستناد إلى ظاهرة فرط الترافق في مثل هذه الجزيئات، وأن التغيرات في طول الرابطة C–C مثلها مثل التغيرات في طول الرابطة C–H تعزى ببساطة إلى التغيرات في تهجين الكربون. وكلما كانت الروابط أقصر كانت أقوى وبالتالي تكون الجزيئات أكثر استقراراً.

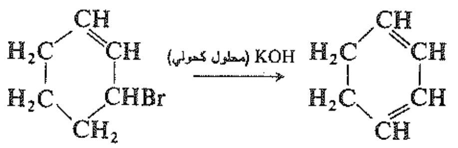
وبطريقة مشابهة، فإن الاستقرار غير العادي للديئنات المترافقة لا يعزى إلى عدم توضع الالكترونات π فحسب، بل إلى حقيقة أن التهجين sp^2–sp^2 يجعل الرابطة C(2)–C(3) أقصر (1.48 Å) وأقوى.

هناك القليل من الشك في أن كلا العاملين: عدم توضع الالكترونات π والتغير في الروابط σ يؤثران. والسؤال هو: ما التأثير النسبي لكل منهما؟ يمكن أن يكون الجواب أن لكليهما تأثيراً مهماً.

21.11 سهولة تكون الديئنات المترافقة. توجيه الحذف

Ease of formation of conjugated dienes. Orientation of elimination

يتضح الاستقرار الكبير للديئنات المترافقة من سهولة تكونها الكبيرة. ويحصل عندما يكون ذلك ممكناً على منتجات ديئنية مفضلة نتيجة تفاعلات الحذف. ومثالاً على ذلك:



3-برومو حلقي الهكسن　　　　1،3-حلقي الهكساديين

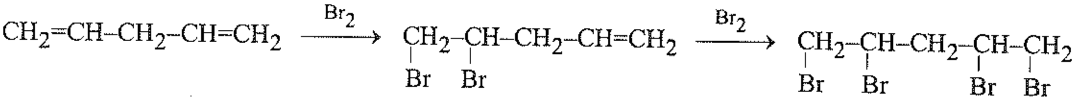
الديئن الأكثر أهمية **1،3-البوتاديئن** (المستعمل في صناعة بدائل المطاط، انظر الفقرة 24.11) الذي يستحضر صناعياً بكميات كبيرة بوساطة تكسير الهيدروكربونات.

> **مسألة 16.11** تنبأ بالمنتج الرئيس الذي سيحصل عليه عند نزع هالوجينات الهيدروجين من 4-برومو-1-الهكسن.

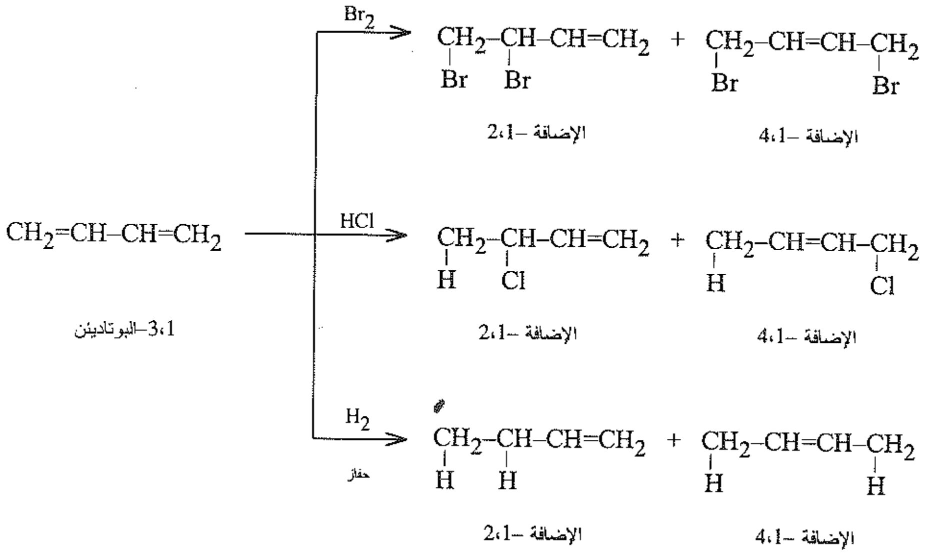
22.11 الإضافة الالكتروفيلية إلى الديئنات المترافقة. الإضافة -1،4

Electrophilic addition to conjugated dienes. 1,4-Addition

عند معالجة 1،4-البنتاديئن بالبروم تحت الشروط التي تجعل تكوّن ثنائي الهاليد مفضلاً (ما هي هذه الشروط؟) فإنه يتكون المنتج المتوقع وهو 4،5-ثنائي برومو-1-البنتن. تؤدي إضافة زيادة من البروم إلى تكون 1،2،4،5-رباعي برومو البنتان. إن هذا السلوك للديئنات الحاوية على روابط مزدوجة معزولة هو سلوك نموذجي، حيث تتفاعل الروابط المزدوجة بصورة مستقلة كما لو كانت موجودة في جزيئات مختلفة.

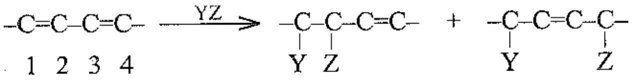


إذا عولج 1،3-البوتاديئن بالبروم في شروط مماثلة، فلا يتكون المركب 3،4-ثنائي برومو-1-البوتن المتوقع فقط، بل يتكون أيضاً 1،4-ثنائي برومو-2-البوتن. تعطي المعالجة بـ HCl ليس فقط 3-كلورو-1-البوتن وإنما أيضاً 1-كلورو-2-البوتن. لا تعطي الهدرجة 1-البوتن فقط بل البوتن-2 أيضاً.



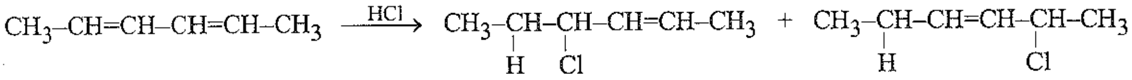
تظهر دراسة عدد من الديئنات المترافقة وعدد من الكواشف أن مثل هذا السلوك نموذجي: ففي تفاعلات الإضافة

إلى الديئنات المترافقة يمكن أن يرتبط الكاشف نفسه ليس فقط بالزوجين الالكترونيين للكربونات المتجاورة (الإضافة -2،1) بل يرتبط أيضاً بنهايتي المنظومة المترافقة (الإضافة -4،1) وغالباً ما يكون منتج الإضافة -4،1 هو المنتج الرئيس.



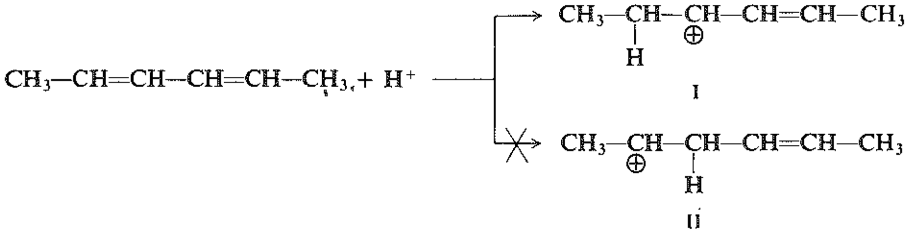
الإضافة -2،1 الإضافة -4،1

كيف يمكننا تعليل تكون المنتجات التي حصل عليها، وبخاصة، حدوث الإضافة -4،1؟ رأينا سابقاً (الفقرتان 9.9 و 11.9) أن الإضافة الالكتروفيلية عملية ثنائية الخطوة، وأن الخطوة الأولى تجري عبر مسار يؤدي إلى تكوّن الكربوكاتيون الأكثر استقراراً. لنطبق هذا المبدأ، مثلاً، على إضافة HCl إلى 2،4-الهكساديئن التي تعطي 4-كلورو-2-الهكسن و 2-كلورو-3-الهكسن:

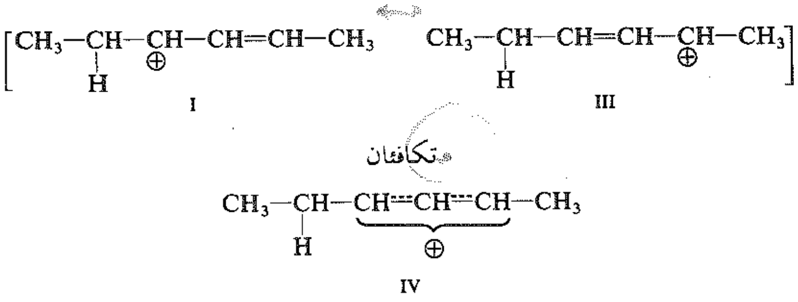


2-4-الهكساديئن 4-كلورو-2-الهكسن 2-كلورو-3-الهكسن

تبين هذه المنتجات أولاً أن الهيدروجين ينضم إلى C-2 معطياً الكربوكاتيون I أكثر من احتمال انضمامه إلى C-3 ليعطي الكربوكاتيون II.

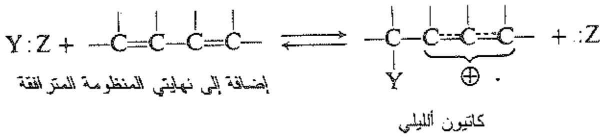


وبما أن كلاً من I و II كربوكاتيون ثانوي، فكيف يمكننا تعليل هذه المفاضلة بينهما؟ الجواب على ذلك نجده، طبعاً، في البنية I التي هي ببساطة كاتيون ثانوي، ولكنه كاتيون ألليلي، حيث أن الكربون الحامل للشحنة الموجبة يرتبط إلى الكربون المرتبط بدوره إلى الرابطة المزدوجة، ولذلك فهو يعد هجيناً طنينياً:

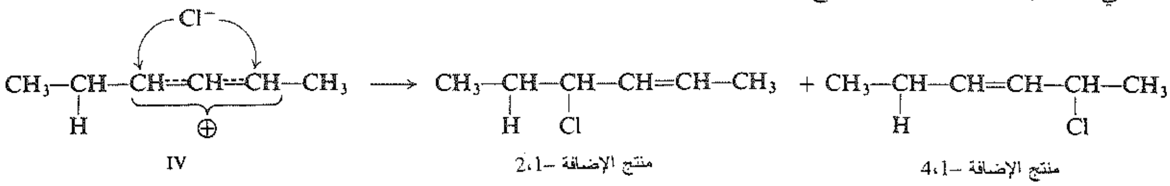


بما أن الكاتيون I يعد ثانوياً وألليلياً في الوقت نفسه فهو أكثر استقراراً من II، ولذلك فهو المركب المتوسط للكاتيون المفضل.

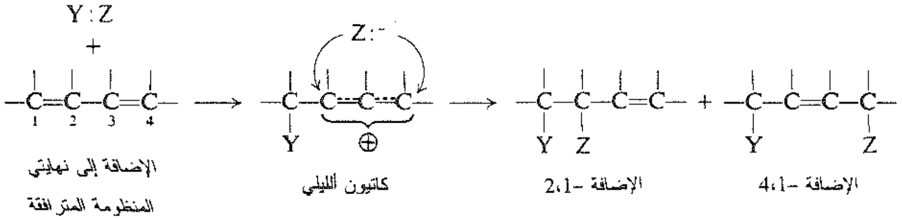
تتوافق المنتجات الناتجة عن الإضافة إلى الديئن المترافق دائماً مع تكوّن الكربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً وهو الكاتيون الألليلي. ويتطلب هذا أن تكون الخطوة الأولى إضافة إلى إحدى نهايتي المنظومة المترافقة.



في الخطوة الثانية يتحد الكاتيون IV مع أيون الكلوريد معطياً المنتج. ويستطيع أيون الكلوريد الانضمام إلى أي من نهايتي المنظومة الألليلية معطياً منتج الإضافة -1،2 أو -1،4.



وبصورة مشابهة لإعادة الترتيب الألليلية (الفقرة 13.11)، نرى أن حدوث الإضافة -1،4 ما هي إلا نتيجة للطبيعة الهجينة للكاتيون الألليلي المتوسط.



تتحكم الطبيعة الهجينة للكاتيون الألليلي في خطوتي الإضافة الالكتروفيلية إلى الديئنات المترافقة: الخطوة الأولى وهي استقرار الكاتيون، أما الخطوة الثانية فهي السماح بالارتباط إلى أي من ذرتي الكربون.

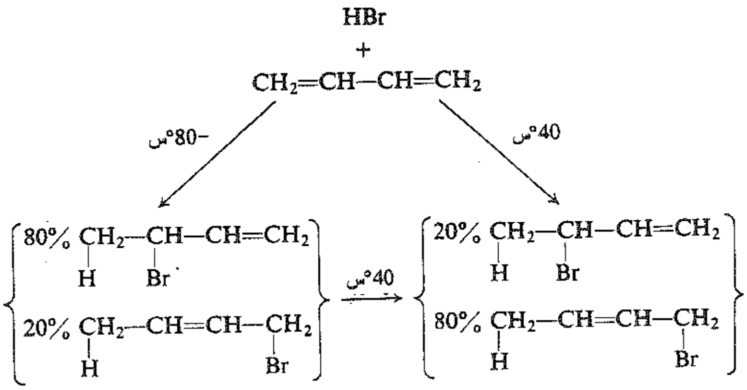
مسألة 17.11 علل لماذا يتفاعل 2-متيل-1،3-البوتاديئن (أ) مع HCl معطياً 3-كلورو-3-متيل-1-البوتن و 1-كلورو-3-متيل-2-البوتن فقط، (ب) مع البروم معطياً 3-4-ثنائي برومو-3-متيل-1-البوتن و 1،4-ثنائي برومو-2-متيل-2-البوتن فقط.

23.11 الإضافة -1،2 مقابل الإضافة -1،4. السرعة مقابل التوازن

1,2– *vs.* 1,4– Addition. Rate *vs.* equilibrium

عندما نتأمل الكميات النسبية لمنتجات الإضافة -1،2 و -1،4 يبرز مبدأ هام.

تعطي إضافة HBr إلى 1،3-البوتاديئن كلاً من منتجي الإضافة -1،2 و -1،4، وتتأثر كميتاهما النسبيتان بصورة محسوسة بدرجة الحرارة التي يجري فيها التفاعل.



يعطي التفاعل في درجة حرارة منخفضة (-80°س) مزيجاً مؤلفاً من منتج الإضافة 1،4- بنسبة 20% والمنتج 1،2- بنسبة 80%. أما التفاعل في درجة أعلى من الحرارة (40°س) فيعطي مزيجاً تركيبه مختلف تماماً، يحوي 80% من المنتج 1،4- و 20% من المنتج 1،2-. وإذا أجري التفاعل في درجات متوسطة من الحرارة كان الناتج مزائج ذات تراكيب متوسطة. وعلى الرغم من أن كل مماكب مستقر تماماً في الدرجات المنخفضة من الحرارة، فإن التسخين الطويل للمركب 1،4- أو المركب 1،2- يعطي المزيج نفسه. كيف يمكن تفسير هذه المشاهدات؟

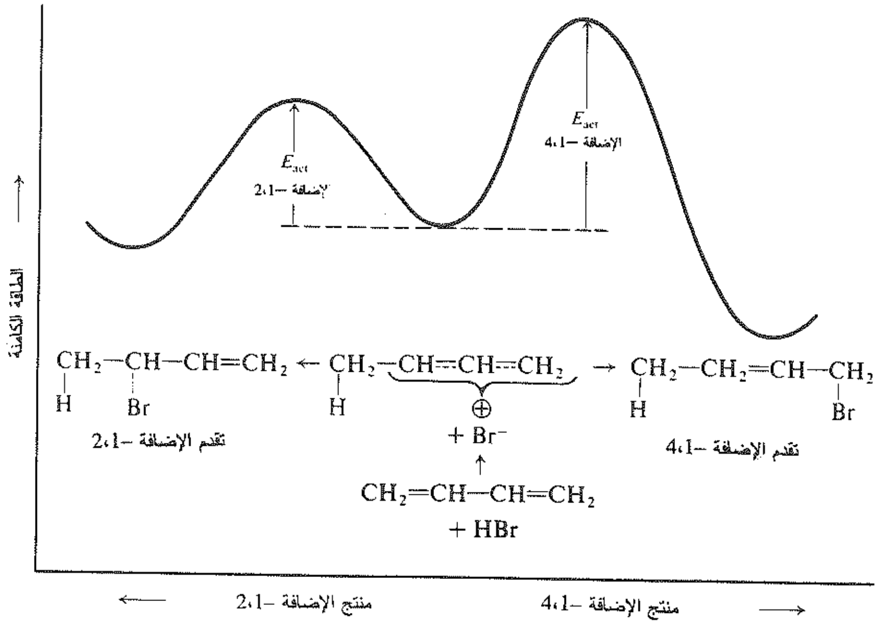
في الحقيقة تحول أي من المركبين عند التسخين إلى المزيج نفسه يشير إلى أن المزيج هو نتيجة توازن بين المركبين. وتشير سيطرة المركب 1،4- في المزيج المتوازن إلى أنه الأكثر استقراراً.

تشير النسبة المئوية الأكبر للمركب 1،2- بالمقارنة مع المركب 1،4- والناتجين في درجة الحرارة -80°س إلى أن المنتج 1،2- يتكون بسرعة أكبر من المنتج 1،4-، ولما كان كل مركب يبقى دون تغير في الدرجة -80°س، لذلك فإن النسبة التي يعزلان فيها هي النسبة التي يتكونان بها منذ البداية. وبمجرد ارتفاع درجة حرارة التفاعل فإن النسبة التي تتكون بها المنتجات في البداية يمكن أن تبقى نفسها، ولكن مع حدوث تحول أسرع لهذه المنتجات المتكونة في البداية إلى المزيج المتوازن.

يمكن تعيين نسب المنتجات المعزولة فعلاً من تفاعل الإضافة في درجة منخفضة من الحرارة بسرعات تفاعل الإضافة، بينما تُعين في حالة تفاعل الإضافة في درجة عالية من الحرارة بالتوازن بين المماكبين.

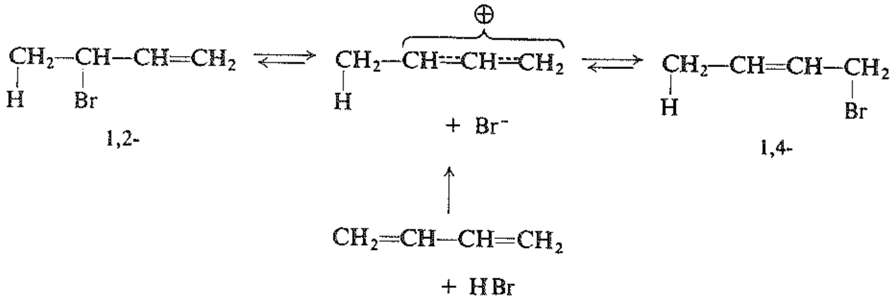
لنتفحص مسألة تفاعلات الإضافة 1،2- و 1،4- بتعمق أكثر وذلك برسم منحني الطاقة الكامنة للتفاعلات المدروسة (الشكل 6.11). يتفاعل الكربوكاتيون المتكون في البداية معطياً المنتج 1،2- بصورة أسرع من المنتج 1،4-، وبناء على ذلك فإن طاقة التنشيط التي تؤدي إلى تكون المنتج 1،2- يجب أن تكون أقل من الطاقة التي تؤدي إلى تكون المنتج 1،4-.

يمكننا تمثيل ذلك بالقمة الأخفض التي يتحول وفقها الكاتيون إلى المنتج 1،2-. تملك كثير من التصادمات طاقة كافية تضمن لها الصعود إلى القمة الطاقية الأخفض أكثر مما تضمن لها الصعود إلى القمة الأعلى، الأمر الذي يجعل تكون المركب 1،2- أسرع من تكون المركب 1،4-. غير أن المركب 1،4- أكثر استقراراً من المركب 1،2-، ولذلك يجب أن نجعل واديه valley الطاقي في مستوٍ أدنى من الوادي الطاقي للمنتج 1،2-.



الشكل 6.11 : تغيرات الطاقة الكامنة بدلالة تقدم (سير) التفاعل: الإضافة -1،2 مقابل الإضافة -1،4

نعلم أن هاليدات الألليل تخضع سريعاً للتحلل اللامتجانس، أي التـأين (الفقـرة 13.11). أمـا الآن فـإن تـأين أي مـن مشتقي البروم يعطي الكربوكاتيون نفسه: إن الطريق الأكثر احتمالاً (والأبسط) الذي تصل المنتجات -1،2 و -1،4 فيـه إلى التوازن يجري عبر هذا الكاتيون.



يتضمن تأين البروميدات صعودها القمم الطاقية عائدة إلى الكربوكاتيون. إلا أن هناك قمة أعلى تفصل الكاتيون عـن المنتج -1،4 أكثر مما تفصله عن المنتج -1،2، وبناء على ذلك فإن المنتج -1،4 سيتأين بصورة أبطـأ مـن المنتـج -1،2 ويتوطد التوازن عندما تكون سرعات التفـاعلات المتعاكسـة متكافئـة. ويتكـون المنتـج -1،2 بسرعة، ويتـأين بسـرعة. يتكون المنتج -1،4 ببطء ولكنه يتأين حتى ببطء أكبر. ولكنه ما إن يتشكل حتى يسعى إلى الاستقرار. أما في درجـات الحرارة العالية علواً كافياً للوصول إلى التوازن، وكذلك إلى حدوث تأين سريع، فإن المنتج -1،4 الأكـثر اسـتقراراً هـو الذي يكون مسيطراً.

لم نحاول أن نعلل تكوّن المنتج -1،2 الذي يحدث بسرعة أكبر من سرعة تكون المنتـج -1،4، أو أن هـذا الأخـير

أكثر استقراراً من المنتج -1،2. على الرغم من أننا لاحظنا أن هناك توافقاً مع تعميمنا بأن الألكنات ثنائية الاستبدال أكثر استقراراً من الألكنات أحادية الاستبدال. وقد قبلنا هذه الحقائق وحاولنا ببساطة أن نبين ماذا تعني في ضوء الاعتبارات الطاقية. وقد لوحظت علاقات مشابهة من أجل ديئنات وكواشف أخرى.

توضح هذه الحقائق نقطتين مهمتين. أولاهما يجب أن نكون حذرين عند تفسير تركيب (توليفة) المنتج بعبارات سرعات التفاعل، ويجب أن نكون متأكدين أنه لا يمكن لأحد المنتجات التحول إلى الآخر بعد تكونه. ثانيهما أن المنتج الأكثر استقراراً لا يتشكل إطلاقاً بصورة أسرع. وعلى أساس هذه البينة فقد استنتجنا بصورة عامة أن الكربوكاتيون أو الجذر الحر الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً. وقد أظهرت الحالات الانتقالية المدروسة في التفاعلات المختلفة معقولية ما ذكرناه. غير أنه لا يجوز لنا تعميم هذا المبدأ على تفاعلات أخرى ما لم تؤكد البنية ذلك.

مسألة 18.11 عند معالجة 1،3-البوتاديئن بـ $BrCCl_3$ بوجود فوق الأكسيد يتكون كلا المركبين $Cl_3CCH_2CHBrCH{=}CH_2$ و $Cl_3CCH_2CH{=}CHCH_2Br$. علل بصورة مفصلة تكون هذين المركبين.

24.11 البلمرة الجذرية الحرة للديئنات. المطاط وبدائل المطاط

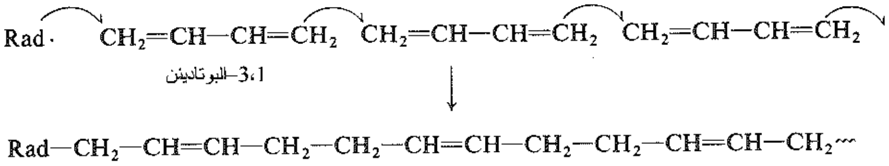
Free-radical polymerization of dienes. Rubber and rubber substitutes

تخضع الديئنات المترافقة مثلها في ذلك مثل الإيتيلينات المستبدلة إلى البلمرة الجذرية الحرة.

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ — 1،3-البوتاديئن

$[-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-]_n$ — متعدد البوتاديئن

فيمكن الحصول، مثلاً، من 1،3-البوتاديئن على بوليمر له بنية تبين سيطرة تفاعل الإضافة -1،4:



يختلف هذا البوليمر عن بوليمرات الألكنات البسيطة اختلافاً مهماً واحداً: وهو أن كل وحدة تبقى محتوية على رابطة مزدوجة واحدة.

يمتاز المطاط الطبيعي ببنية تشبه شبهاً كبيراً متعدد الديئنات. يمكننا أن نعد المطاط الطبيعي بوليمراً ناتجاً عن بلمرة الديئنات المترافقة 2-متيل-1،3-البوتاديئن أو ما يسمى بالأيزوبرين.

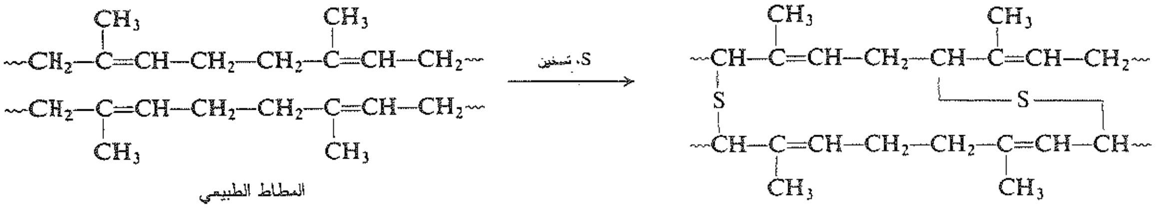
$$CH_2{=}\underset{}{C}(CH_3){-}CH{=}CH_2$$

الإيزوبرين

$$\left[-CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2-\right]_n$$

مقرون-متعدد الإيزوبرين

وتعد الروابط المزدوجة في جزيئات المطاط مهمة جداً، حيث أنها تسمح بسبب احتوائها على هيدروجينات أللّيلية فعالة ببركنتها vulcanization أي تشكيل جسور كبريتية بين السلاسل المختلفة. وهذه الروابط المتشابكة تجعل المطاط أقسى وأقوى وتقضي على الملمس الدبق للمطاط غير المعالج.



المطاط الطبيعي

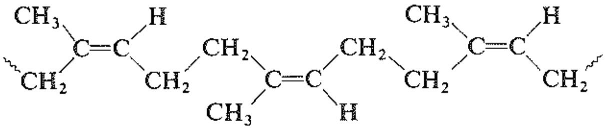
مطاط مبركن

كانت بلمرة الديئنات لتكوين بدائل المطاط طليعة الصناعة اللدائنية الهائلة المعاصرة. ويعد متعدد الكلوربرين (النيوبرين والدوبرين) بديل المطاط الأول والأكثر نجاحاً في الولايات المتحدة.

الكلوروبرين　　　متعدد الكلوروبرين

عينت خواص بدائل المطاط ـ مثل البوليمرات الأخرى ـ جزئياً بدراسة تأثير المتبادلات. فخواص متعدد الكلوروبرين أدنىفي بعض منها من خواص المطاط الطبيعي، ولكنها متفوقة في بعضها الآخر مثل مقاومتها للزيوت والغازولين وبعض المذيبات العضوية.

يمكن تحضير بوليمرات الإيزوبرين صناعياً أيضاً. وهي تحتوي على السلسلة غير المشبعة نفسها والمتبادلات نفسها (مجموعة المتيل CH_3) الموجودة في المطاط الطبيعي. لكن متعدد الإيزوبرين المحضر بالعملية الجذرية الحرة التي درسناها سابقاً يختلف في بعض خواصه اختلافاً كبيراً عن المطاط الطبيعي. فهو يختلف في كيميائيته الفراغية، فتشكيل المطاط الطبيعي يكون مقروناً عند كل رابطة مزدوجة تقريباً، بينما يكون تشكيل المواد المصنعة مزيجاً من التشكيلين المقرون والمفروق. ولم يكن مستطاعاً حتى العام 1955 تحضير مطاط صناعي، لأنه لم يتوافر لاصطناعه حفاز من نوع جديد كما لم تكن هناك آلية جديدة للبلمرة (الفقرة 6.31). حيث أن توفر هذه المتطلبات يجعل من الممكن تحقيق بلمرة الإيزوبرين بلمرة انتقائية فراغية للحصول على مادة مطابقة تماماً للمطاط الطبيعي ذي التشكيل المقرون وهو مقرون—1، 4متعدد الإيزوبرين.

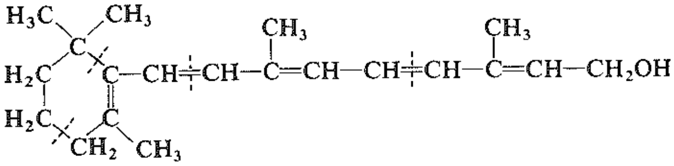


المطاط الطبيعي

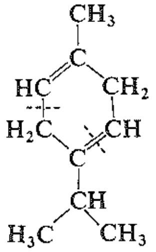
المركب بأكمله من التشكيل المقرون

25.11 الإيزوبرين والقاعدة الإيزوبرينية Isoprene and the isoprene rule

الوحدة الإيزوبرينية هي إحدى الكتل blocks البنائية المفضلة في الطبيعة. وهي لا توجد في المطاط فحسب، بل في تشكيلة واسعة من المركبات المعزولة من مصادر نباتية وحيوانية. نذكر على سبيل المثال التربينات (الموجودة في الزيوت العطرية في كثير من النباتات) تحوي جميعها تقريباً هيكلاً كربونياً يتألف من وحدات إيزوبرينية مرتبطة بعضها إلى بعض بطريقة منتظمة هي: رأس إلى ذيل. إن الاعتراف بحقيقة ما يسمى بالقاعدة الإيزوبرينية isoprene rule مساعدة كبيرة لنا في دراسة بنى التربينات.

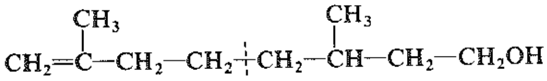


الفيتامين A_1



γ-تربنين: تربين

(موجود في زيت الكزبرة)



سيترونيللول: تربين

(موجود في زيت الجرانيوم)

سنصادف العديد من التربينات في المسائل الواردة فيما بعد بدءاً من الميرسين في المسألة 19 (من مسائل نهاية هذا الفصل) وسنرى في الفقرة (11.33) أن هناك مركبات مختلفة عن المطاط مثل الكولسترول مبنية من وحدات إيزوبرينية خطوة خطوة.

26.11 تحليل الديئنات Analysis of dienes

تستجيب الديئنات للاختبارات الكيفية بالطريقة نفسها التي تستجيب فيها الألكنات، فهي تزيل لون البروم المذاب في رباعي كلوريد الكربون دون انطلاق بروميد الهيدروجين، وتزيل أيضاً لون محلول البرمنغنات المخفف المعتدل البارد. وهي لا تتأكسد بفعل بلاماء حمض الكروميك. غير أن الديئنات أكثر عدمَ إشباعٍ من الألكنات. ويمكن تقصي هذه الخاصية بتعيين صيغها الجزيئية (C_nH_{2n-2}) وبالهدرجة الكمية (حيث يُستهلك جزيئان من الهيدروجين في هدرجة كل جزيء من الهيدروكربون).

إن أفضل طريقة للتأكد من البنية هي اتباع طرائق التدرك degradative methods نفسها التي استعملت في دراسة الألكنات. فالتحلل الأوزوني للديئنات يعطي ألدهيدات وكيتونات بما فيها تلك الحاوية على زمرتين C=O في كل جزيء. ومثال ذلك:

$$CH_2{=}\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O,\ Zn} H{-}\overset{\overset{\large H}{|}}{C}{=}O + O{-}\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}{-}\underset{H}{C}{=}O + O{=}\overset{\overset{\large H}{|}}{C}{-}H$$

وقد نوقش التحليل الطيفي في الفصل 17 .

مسألة 19.11 قارن بين منتجات التحلل الأوزوني للمماكبات الآتية: (أ) 1،3–البنتاديئن، (ب) 1،4–بنتاديئن، (جـ) الإيزوبرين (2–متيل–1،3–البوتاديئن).

مسألة 20.11 تنبأ بمنتجات التحلل الأوزوني لمتعدد البوتاديئن $(C_4H_6)_n$: (أ) إذا كانت البلمرة تتضمن الإضافة –1،2، (ب) إذا كانت البلمرة تتضمن الإضافة –1،4.

مسألة 21.11. يعطي التحلل الأوزوني للمطاط الطبيعي بصورة رئيسة المركب

$$O{=}\underset{}{\overset{H}{C}}{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{C}{=}O$$

بمردود 90%. ماذا ينبئنا ذلك عن بنية المطاط؟

مسائل

1. ارسم بنية 6–متيل–2–الهبتن. أشر إلى كل مجموعة من ذرات الهيدروجين لتبين تفاعليتها النسبية لذرات الكلور مبيناً (1) الأكثر تفاعلية، (2) التالية في التفاعلية.... إلخ.

2. (أ) ارسم بنى جميع الديئنات المتماكبة ذات الصيغة C_6H_{10}. احذف الديئنات المتراكمة. (ب) سمّ كلاً منها. (جـ) بين أي المماكبات مترافقة. (د) بين أي منها يبدي تماكباً هندسياً، وارسم البنى المتماكبة. (هـ) ارسم بنى منتجات التحلل الأوزوني المتوقعة من كل منها. (و) أي المماكبات (عدا الأزواج المتماكبة المقرونة ــ المفروقة) لا يمكن تمييزها على أساس السؤال (هـ)؟

3. اكتب بنى المنتجات العضوية المتوقعة وتسمياتها المنتجة من تفاعل 1،3–البوتاديئن (في حال حدوثه) مع:

(أ)	1 مول H_2/Ni	(هـ)	1 مول من HCl
(ب)	2 مول H_2/Ni	(و)	2 مول من HCl
(جـ)	1 مول من Br_2	(ز)	O_3 ثم H_2O
(د)	2 مول من Br_2	(ح)	$KMnO_4$ حار/$NaIO_4$

4. أجب عن المسألة (3) من أجل 1،4–البنتاديئن بدلاً من 1،3–البنتاديئن.

5. أعطِ بنى وتسميات منتجات نزع هالوجينات الهيدروجين بفعل أساس قوي من كل من الهاليدات الآتية. وعند توقع تشكل أكثر من منتج أشر إلى المنتج الذي سيكون مسيطراً.

(أ) 1–كلورو البوتان؛ 2–كلورو البوتان.

(ب) 1–كلورو البوتان؛ 4–كلورو–1–البوتن.

(جـ) 2–برومو–2–متيل البوتان؛ 2–برومو–3–متيل البوتان.

(د) 1–برومو–2–متيل البوتان؛ 1–برومو–3–متيل البوتان.

(هـ) 1–كلورو–2،3–ثنائي متيل البوتان؛ 2–كلورو–2،3–ثنائي متيل البوتان.

(و) 4–كلورو–1–البوتن؛ 5–كلورو–1–البنتن.

6. أي هاليد ألكيل من كل مجموعة في المسألة (5) يمكــن أن تتوقـع أن يخضـع لتفـاعل نـزع هـالوجين الهيدروجيـن بصورة أسرع؟

7. اكتب بنى المنتج الرئيس أو المنتجات المتوقعة من إضافة جزيء واحد من HCl إلى كل من المركبات الآتية:

(أ) 1،3–البوتاديئن؛1–البوتن

(ب) 1،3–البوتاديئن؛ 1،4–البنتاديئن

(جـ) 1،3–البوتاديئن، 2–متيل–1،3–البوتاديئن

(د) 1،3–البوتاديئن، 1،3–البنتاديئن

8. أجب عن المسألة (7) في حالة إضافة $BrCCl_3$ بوجود بيروكسيد بدلاً من إضافة HCl.

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجـاه الاسـتبدال S_N1. (إذا توقعـت أن يكـون لاثنيـن مـن هـذه المركبات التفاعلية نفسها، أشر إلى ذلك).

(أ) 1–كلوروبرين، 3–كلوروبرين، كلوريد البروبيل النظامي.

(ب) 2–برومو البوتان، 3–برومو–1–البوتن، 2–برومو–1–البوتن.

(جـ) 4–برومو–2–البنتن، 4–برومو–2–متيل–2–البنتن، 4–برومو–3–متيل–2–البنتن.

(د) توزيلات 2–البوتن–1–يل، توزيلات 2–البنتن–4–يل، توزيلات 4–متيل–2–البنتن–4–يل.

(هـ) توزيلات ثانوي البوتيل، تري فلات ثانوي البوتيل، كلوريد ثانوي ـ البوتيل، بروميد ثانوي البوتيل.

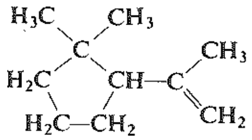
10. (أ) ركب نموذجاً (موديلاً) للأللين $CH_2=C=CH_2$ وهو ديئن متراكم. ما هي العلاقة الفراغية SPATIAL بين شـفع الهيدروجينات عند إحدى نهـايتي الجـزيء وشـفع الهيدروجينـات عنـد النهايـة الأخـرى؟ (ب) أمكـن الحصـول علـى الأللينات المستبدلة من النموذج RCH=C=CHR في هيئة فعالة ضوئيـاً. هـل هـذا متوافـق مـع شـكل الجـزيء فـي (أ)؟ أين المراكز الكيرالية في الأللين المستبدل؟ (جـ) فسر التشكيل الالكتروني للأللين. (تلميح: بيّـن مـا هـو عـدد الـذرات المرتبطة إلى الكربون الوسطي؟ والمرتبطة إلى كل من ذرات الكربـون الطرفية؟). هـل هـذا يقـود إلـى الشـكل نفسـه للجزيء الذي فسرناه في (أ) و (ب).

11. عندما يتفاعل 3–البوتن–2–ول ($CH_3CHOH\text{-}CH=CH_2$) مع محلـول مـائي لـ HBr فإنـه لا يعطـي 3–برومـو–1–البوتن ($CH_3CHBrCH=CH_2$) فقط بل يعطي أيضاً 1–برومـو–2–البوتـن ($CH_3CH=CHCH_2Br$). (أ) كيـف تعلـل هـذه النتائج؟ (ب) تنبأ بمنتج التفاعل بين HBr و 2–البوتن–1–ول ($CH_3CH=CHCH_2OH$).

12. تعطي معالجة $CF_3(C_6H_5)C=CF_2$ بـ EtONa/EtOH بصـورة رئيسـة $CF_3(C_6H_5)C=CF(OEt)$. وتعطـي معالجـة مماثلة للمركب $CF_2Cl(C_6H_5)C=CF_2$ المركب $EtOCF_2(C_6H_5)C=CF_2$. إن سرعتي التفاعلين متشـابهة تقريبـاً. وقـد اقتُرح أن التفاعلين كليهما يجريان وفق الآلية نفسها. بيّن جميع الخطوات التي تتضمنها آلية تتوافق مع طبيعة هذه المواد

المتفاعلة، وعلل التشابه في السرعة على الرغم من اختلاف المنتج النهائي.

13. يتحول 2،7–ثنائي متيل–2،6–الأوكتاديئن إلى المركب I عند معالجته بحمض الفوسفوريك.



I

1،1–ثنائي متيل–2–إيزوبروبيل حلقي البنتان

اقترح آلية لهذا التفاعل مستعملاً خطوات التفاعل المألوفة سابقاً بالنسبة إليك.

14. اشرح باختبارات كيميائية بسيطة كيف تميز بين:

(أ) 1،3–البنتاديئن والبنتان النظامي.

(ب) بروميد الألليل و 2،3–ثنائي متيل–1،3–البوتاديئن.

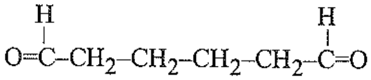
(جـ) 1–كلورو–2–البوتن و 2–كلورو–2–البوتن.

اشرح ملاحظاتك بدقة.

15. عند إذابة 1،4–الهكساديئن–3–ول في H_2SO_4، فإنه يتحول تحولاً تاماً إلى 3،5–الهكساديئن–2–ول. كيف تعلل ذلك؟

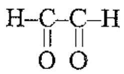
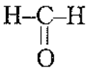
16. تعطي إضافة مول واحد من البروم إلى 1،3،5–الهكساتريئن المركبين 5،6–ثنائي برومو–1،3–الهكساديئن و 1،6–ثنائي برومو–2،4–الهكساديئن فقط. (أ) هل يتوافق تكون هذه المنتجات مع تكون الكربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً؟ (ب) ما هو المنتج أو المنتجات التي يمكن أن تتوافق أيضاً. (جـ) ما هو العامل الذي يتحكم فعلاً في هذه المنتجات، السرعة أم موضع التوازن؟

17. تستهلك الهدرجة الحفزية للهيدروكربون C_6H_{10} مولاً واحداً من H_2 أما التحلل الأوزوني لهذا الهيدروكربون فيعطي:



ما هي بنية الهيدروكربون؟ (تأكد من الإجابة بمراجعة الفقرة 25.13).

18. الوزن الجزيئي لهيدروكربون ما 80 - 85. استهلكت عينة منه وزنها 10.02 ملغ 8.40 مل من غاز H_2 مقاسة في الدرجة 0°س والضغط 760 مم. يعطي التحلل الأوزوني المركبين:

 و 

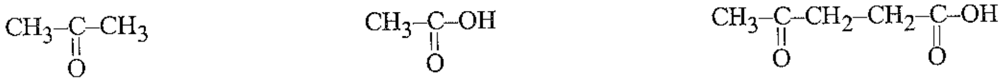
ما هو هذا الهيدروكربون؟

19. الميريسين ذو الصيغة $C_{10}H_{16}$ تربين يعزل من زيت شجر الغار. وهو يستهلك ثلاثة مولات من الهيدروجين ليشكل $C_{10}H_{22}$. ويعطي الميريسين بالتحلل الأوزوني:

(أ) ما هي البنى التي تتوافق مع هذه الحقائق؟

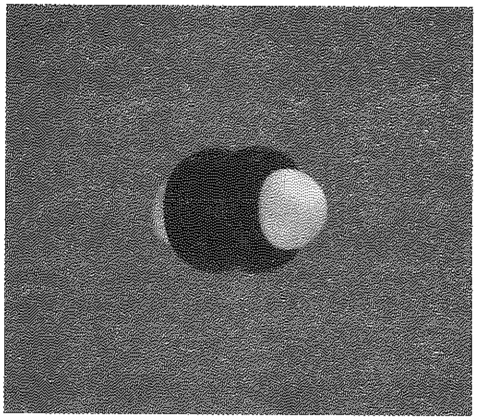
(ب) استناداً إلى القاعدة الإيزوبرينية (الفقرة 25.11)، ما هي البنية المحتملة للميريسين؟

20. يتشكل ثنائي هيدرو الميريسين، $C_{10}H_{18}$، من الميريسين (المسألة 19)، وهو يستهلك موليـن من الهيدروجين معطياً $C_{10}H_{22}$. يتشطر ثنائي هيدرو الميريسين عند معالجته بـ $KMnO_4$ معطياً:



(أ) اكتب البنية الأكثر احتمالاً لثنائي هيدرو الميريسين مستنداً إلى القاعدة الإيزوبرينية.

(ب) هل من المدهش أن يتشكل المركب الذي يملك هذه الصيغة بإرجاع الميريسين؟



12

الألكينات Alkynes

1.12 مقدمة Introduction

ناقشنا حتى الآن نوعين من الروابط كربون ـ كربون: الرابطة الأحادية والرابطة المزدوجة. الرابطة الأحادية كربون ـ كربون ذات تفاعلية منخفضة. ووظيفتها الرئيسة القيام بدور الأساس الاسمنتي الذي يربط معظم المركبات العضوية بعضها ببعض. أما الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون فهي غير مشبعة، ولذلك فهي تمتاز بتفاعلية عالية مع تشكيلة واسعة من الكواشف، وهي تمارس بوصفها متبادل تأثيرات محسوسة في بقية الجزيء.

ندرس الآن الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون، وهي الزمرة الوظيفية في صنف المركبات المسماة بالألكينات. وهي تشبه الألكنات في عدم إشباعها وتفاعليتها العالية تجاه الكواشف التي تتفاعل معها الروابط المزدوجة، وتجاه كواشف أخرى. وهي تبدي تأثيرات مهمة في بقية الجزيء.

2.12 بنية الأسيتيلين. الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون
Structure of acetylene. The carbon - carbon triple bond

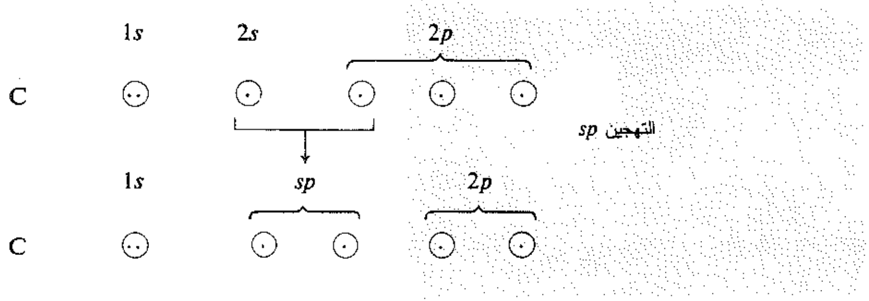
أبسط فرد في طائفة الألكينات هو الأسيتيلين C_2H_2. إذا استعملنا الطرائق التي طبقناها في دراسة بنية الإيتيلين (الفقرة 2.8) أمكننا الوصول إلى بنية تتشارك فيها ذرتا الكربون بثلاثة أشفاع من الالكترونات، أي أنهما ترتبطان برابطة ثلاثية. الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون هي السمة المميزة لبنية الألكين.

H : C : : : C : H   H–C≡C–H

الأسيتيلين

مرة أخرى يخبرنا ميكانيك الكم الكثير عن الأسيتيلين وعن الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون. يستعمل الكربون من أجل تشكيل روابط مع ذرتين أخريين مدارين هجينين متكافئين من نمط التهجين *sp* الذي ينتج عن امتزاج مدار واحد *s* ومدار واحد *p* (الفقرة 9.1). تقع هذه المدارات *sp* على خط مستقيم يمر عبر نواة الكربون، ولذلك تكون الزاوية بين

المدارين 180°. يسمح هذا الترتيب الخطي (الشكل 5.1) بجعل المدارات الهجينة أبعد ما يمكن بعضها عن بعض. وكما أن التدافع بين المدارات يعطي أربع روابط رباعية أو ثلاث رواط مثلثية فهو كذلك يعطي رابطتين خطيتين.



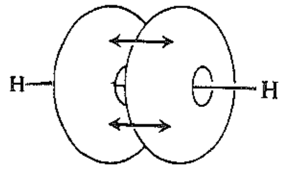
إذا رتبنا ذرتي الكربون وذرتي الهيدروجين في الأسيتيلين لنسمح بتراكب أعظمي للمدارات فإننا نحصل على البنية الظاهرة في الشكل 1.12.

$$H — C \overset{\sigma}{—} C \overset{\sigma}{—} H$$

الشكل 1.12 : جزيء الأسيتيلين وتبدو في الشكل الروابط σ فقط.

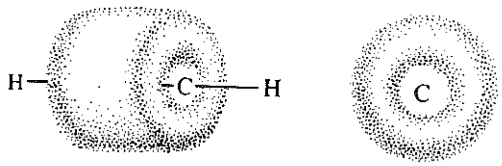
الأسيتيلين جزيء خطي، تقع فيه الذرات الأربع على خط مستقيم وحيد. تكون كلتا الرابطتين كربون ـ هيدروجين وكربون ـ كربون متناظرتين اسطوانياً حول الخط الواصل بين النوى، ولذلك فهي من نوع الروابط σ.

غير أن الجزيء ليس مكتملاً. فعند تشكيل المدارات *sp* المشروحة سابقاً، استعملت كل ذرة كربون واحداً فقط من مداراتها الثلاثة *p* بينما بقي مداران *p* بلا استعمال؛ يتألف كل مدار منهما من انتفاخين متكافئين، ومحور كل منهما يتعامد مع كل من المدار الآخر *p* والخط الذي يقع عليه المداران *sp*، ويكون كل مدار *p* مشغولاً بالكترون مفرد. غير أن محصلة المدارين *p* المتعامدين ليست أربعة انتفاخات كروية متعامدة، بل سحابة وحيدة لها شكل الكعكة (الشكل 2.12).



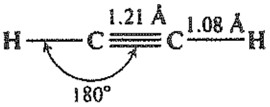
الشكل 2.12 : جزيء الأسيتيلين: مداران *p* لدى ذرة كربون واحدة (سحابة لها الشكل الكعكة) يمكنهما التراكب مع مدارين *p* لدى ذرة الكربون الأخرى.

يسمح تراكب المدارات *p* لدى إحدى ذرتي الكربون مع المدارات *p* لدى ذرة الكربون الأخرى بتزواج الالكترونات. يتشكل نتيجة لهذا التراكب مداران π يشكلان معاً غلافاً اسطوانياً وحيداً يحيط بالخط الواصل بين النواتين (الشكل 3.12).



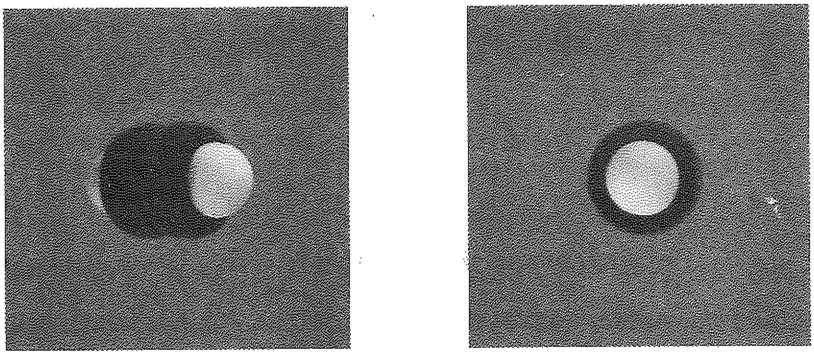
الشكل 3.12 : جزيء الأسيتيلين: الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون تشكل السحابة π غلافاً أسطوانياً.

وهكذا فإن الرابطة الثلاثية كربون ــ كربون تتكون من رابطة σ قوية ورابطتين π أضعف، وتبلغ قدرتها 198 كيلوحريرة. وهي أقوى من الرابطة الأحادية المزدوجة كربون ـ كربون في الإيتيلين (163 كيلو حريرة) أو الرابطة في الإيتان (88 كيلوحريرة)، ولذلك فهي أقصر من كل منهما.



الشكل 4.12 : جزيء الأسيتيلين: الهيئة والحجم

مرة أخرى فإن البنية الكمومية مثبتة بالبرهان المباشر. وقد أظهر الانعراج الالكتروني وانعراج أشعة X والقياسات الطيفية أن الأسيتيلين (الشكل 4.12) جزيء خطي. يبلغ طول الرابطة C — C فيه 1.12 Å مقارنة مع طولها في الإيتيلين (1.34 Å) وطولها في الإيتان (1.53 Å). يبين الشكل 5.12 نموذجاً مجسماً لجزيء الأسيتيلين.



الشكل 5.12 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي. نموذج لجزيء الأسيتيلين: منظران.

لقد تأكدت بنية الرابطة الثلاثية، مثلها في ذلك مثل الرابطة المزدوجة (ولكن هذه المرة بطريقة سلبية) بطريقة تستند إلى عدد التماكب. يمكننا أن نرى من النماذج أن خطية الارتباط لن تسمح بحدوث التماكب الهندسي، ولم يعثر على مثل هذه المماكبات أيضاً.

يبلغ طول الرابطة C–H في الأسيتيلين 1.08 Å وهي أقصر حتى من طولها في الايتلين (1.103 Å)، وذلك بسبب زيادة نسبة الخاصية *s* فيها. وتكون المدارات *sp* أقصر من المدارات sp^2، وكذلك فإن الكربون ذا التهجين ـ *sp* يشكل روابط أقصر من التي يشكلها الكربون ذو التهجين ـ sp^2. لم تعرف بعد طاقة تفارق الرابطة C–H في الأسيتيلين، ولكن يمكن أن نتوقع أن تكون أكبر مما هي في الإيتيلين. من الغريب حقاً أن يكون نفس التهجين SP الذي من المؤكد تقريباً أنه المسؤول عن الرابطة C–H لتشكيل جذور حرة (التحلل المتجانس) أكثر صعوبة هو الذي يجعل التشطر لتشكيل أيونات (التحلل اللامتجانس) أكثر سهولة كما سنرى في الفقرة (11.12).

التحلل المتجانس:

الكترون واحد عند كل شظية.

$$HC{\equiv}C{:}H \longrightarrow HC{\equiv}C\cdot + H\cdot$$

التحلل اللامتجانس:

إحدى الشظيتين تحتفظ بكلا الالكترونين.

$$HC{\equiv}C{:}H \longrightarrow HC{\equiv}C{:}^- + H^+$$

مسألة 1.12 قارن التشكيلين الالكترونيين لكل من CO_2 الذي يعد جزيئاً خطياً (تأكد من إجابتك بمراجعة المسألة 1.6)، و H_2O الذي يملك زاوية رابطية تساوي 105°.

3.12 الألكينات الأعلى. التسمية Higher alkynes. Nomenclature

تشكل الألكينات، مثلها في ذلك مثل الألكانات والألكنات سلسلة متماثلة يزيد كل فرد فيها عن الذي يسبقه بـ CH_2.

تسمى الألكينات وفقاً لنمطين من التسمية. تعد الألكينات وفق أحد النمطين مشتقة من الأسيتيلين بإبدال أحد الهيدروجين أو كليهما بزمرة ألكيلية.

$CH_3-C\equiv C-CH(CH_3)_2$	$CH_3-C\equiv C-CH_3$	$H-C\equiv C-C_2H_5$
إيزوبروبيل متيل الأسيتيلين	ثنائي متيل الأسيتيلين	إتيل الأسيتيلين
4–متيل–2–البنتين	2–البوتين	1–البوتين

أما في الألكينات الأكثر تعقيداً فتستعمل تسمياتها وفق الـ **IUPAC**. وتطبق عليها القواعد نفسها التي استعملت في الألكنات، ما عدا إبدال النهاية ئن ene- بالنهاية ين yne-. نختار بمثابة بنية أساسية أطول سلسلة مستمرة تحتوي على الرابطة الثلاثية أما مواضع المتبادلات والرابطة الثلاثية فيشار إليها بأرقام ارتباطها بالسلسلة. ويشار إلى موضع الرابطة الثلاثية بأصغر الرقمين اللذين يعيّنان هذه الرابطة، ويجري الترقيم عادة بدءاً من طرف السلسلة الأقرب إلى الرابطة الثلاثية.

4.12 الخواص الفيزيائية للألكينات Physical properties of alkynes

بما أن الألكينات مركبات منخفضة القطبية، فإن خواصها الفيزيائية تشبه مثيلاتها من الألكانات والألكنات؛ فهي غير ذوابة في الماء ولكنها جيدة الذوبان في المذيبات العضوية منخفضة القطبية مثل الليغروين والإيتر والبنزين ورباعي كلوريد الكربون.

الجدول 1.12 : الألكينات

التسمية	الصيغة	نقطة الانصهار °س	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية في 20°س
الأسيتيلين	$HC\equiv CH$	82–	75–	
البروبين	$HC\equiv CCH_3$	101.5–	23–	
1–البوتين	$HC\equiv CCH_2CH_3$	122–	9	
1–البنيتن	$HC\equiv C(CH_2)_2CH_3$	98–	40	0.695
1–الهكسين	$HC\equiv C(CH_2)_3CH_3$	124–	72	0.719
1–الهبتين	$HC\equiv C(CH_2)_4CH_3$	80–	100	0.733
1–الأوكتين	$HC\equiv C(CH_2)_5CH_3$	70–	126	0.747
1–النونين	$HC\equiv C(CH_2)_6CH_3$	65–	151	0.763
1–الديسين	$HC\equiv C(CH_2)_7CH_3$	36–	182	0.770
2–البوتين	$CH_3C\equiv CCH_3$	24–	27	0.694
2–البنتين	$CH_3C\equiv CCH_2CH_3$	101–	55	0.714
3–متيل–1–البوتين	$HC\equiv CCH(CH_3)_2$		29	0.665
2–الهكسين	$CH_3C\equiv C(CH_2)_2CH_3$	92–	84	0.730
3–الهكسين	$CH_3CH_2C\equiv CCH_2CH_3$	51–	81	0.725
3،3–ثنائي متيل–1–البوتين	$HC\equiv CC(CH_3)_3$	81–	38	0.669
4–الأوكتين	$CH_3(CH_2)_2C\equiv C(CH_2)_2CH_3$		131	0.748
5–الديسين	$CH_3(CH_2)_3C\equiv C(CH_2)_3CH_3$		175	0.769

وهي أقل كثافة من الماء. تبدي درجات غليانها (الجدول 1.12) الزيادة العادية لدى ازدياد عدد ذرات الكربون، وتبدي كذلك التأثيرات العادية للتفرع السلسلي، ودرجات غليانها قريبة جداً في قيمها من مثيلاتها في الألكانات والألكنات المحتوية على الهياكل الكربونية نفسها.

5.12 المصدر الطبيعي للأسيتيلين Industrial source of acetylene

الألكين ذو الأهمية الصناعية الرئيسة هو الفرد الأبسط في هذه الطائفة وهو الأسيتيلين. ويمكن تحضيره بالأكسدة الجزئية للميتان في درجة حرارة عالية ومراقبة بدقة.

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\text{°س}} 2HC{\equiv}CH + 2CO + 10H_2$$

كان للأسيتيلين سابقاً سوق ضخمة ولكنها تضاءلت بسبب ارتفاع ثمنه، فأصبح العديد من الكيماويات التي كانت تصنع انطلاقاً من الأسيتيلين تصنع انطلاقاً من الإيتيلين. غير أن الأسيتيلين ما زال مصدراً لعدد من المركبات المستعملة في تحضير البوليمرات.

6.12 تحضير الألكينات Preparation of alkynes

يمكن تحضير الألكينات بالقيام بإحدى عمليتين: الأولى توليد رابطة ثلاثية كربون ـ كربون، والثانية زيادة حجم الجزيء الحاوي سلفاً رابطة ثلاثية.

تحضير الألكينات

1. نزع هالوجينات الهيدروجين من ثنائي هاليدات الألكيل: نوقش هذا التفاعل في الفقرة 6.12.

مثال:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBr{-}CH_2Br \xrightarrow{\text{KOH (محلول كحولي)}} CH_3CH{=}CHBr \xrightarrow{NaNH_2} CH_3C{\equiv}CH$$

1،2–ثنائي برومو البروبان (بروميد البروبيلين) — 1–برومو–1–بروبين — بروبين

2. تفاعل الأسيتيليدات المعدنية مع هاليدات الألكيل الأولي: نوقش هذا التفاعل في الفقرة 12.12.

$$[\ {-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{LiNH_2}\ ]\ {-}C{\equiv}C{:}^{-}Li^{+} \ +\ RX \longrightarrow {-}C{\equiv}C{-}R + LiX$$

R يجب أن يكون 1° (أولي)

مثال:

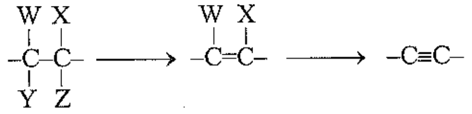
$$HC{\equiv}C{:}^{-}Li^{+} + CH_3CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2CH_2CH_2CH_3$$

أسيتيليد الليثيوم — بروميد نظامي البوتيل — 1–الهكسين (نظامي بوتيل الأسيتيلين)

$$CH_3(CH_2)_4C{\equiv}C{:}^{-}Li^{+} + CH_3(CH_2)_3CH_2Cl \longrightarrow CH_3(CH_2)_4C{\equiv}C{-}CH_2(CH_2)_3CH_3$$

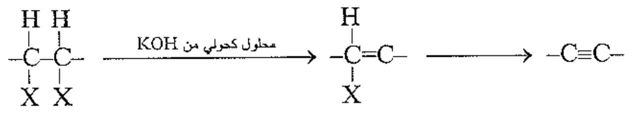
نظامي بنتيل أسيتيليد الليثيوم — كلوريد نظامي البنتيل — 6–الدوديسين ■

تتشكل الرابطة الثلاثية بنفس الطريقة التي تتشكل فيها الرابطة الثنائية وذلك بحذف ذرتين أو زمرتين من ذرتي كربون متجاورتين. الزمر المحذوفة والكواشف المستعملة هي نفسها التي وردت في تحضير الألكنات.



يعد نزع هالوجين الهيدروجين من ثنائي الهاليدات التجاورية، بخاصة، مفيداً لأنه يمكن الحصول على ثنائي الهاليدات نفسها من الألكنات الموافقة بإضافة الهالوجين إليها. وهذا يؤدي إلى تحول الرابطة المزدوجة، عبر عدة مراحل، إلى رابطة ثلاثية.

يمكن تحقيق نزع هالوجين الهيدروجين، عموماً، على مرحلتين كما هو موضح مما يلي:



تعد المرحلة الأولى من هذا التفاعل طريقة مهمة في تحضير الهاليدات غير المشبعة. وتكون الهاليدات المتكونة بهذه الطريقة والحاوية هالوجيناً مرتبطاً مباشرة إلى الكربون غير المشبع الذي عرفناه سابقاً على أنه هاليد فينيلي (الفقرة 16.11) وعرفنا أيضاً أنه على درجة عالية من عدم الفعالية. يتوقف تفاعل نزع هالوجين الهيدروجين عند مرحلة هاليدالفينيل تحت شروط لطيفة. أما للحصول على الألكينات فيجب إجراء التفاعل في شروط أكثر عنفاً (استعمال أساس أقوى).

يمكن تحويل الألكينات الأصغر إلى الأكبر باستعمال الأسيتيليدات المعدنية؛ وهي مركبات من السهل الحصول عليها، بسبب خاصية معينة تميز بعض الألكينات وتجعل منها كواشف سهلة التحول.

7.12 تفاعلات الألكينات Reactions of alkynes

بما أن كيمياء الألكن هي كيمياء الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون، فإن كيمياء الألكين هي كيمياء الرابطة الثلاثية. وبصورة مشابهة للألكنات فإن الألكينات تخضع للإضافة الالكتروفيلية، ويعود ذلك للسبب نفسه وهي احتواء الألكينات على الكترونات π سهلة التحرر.

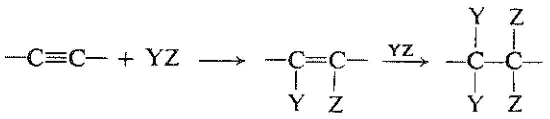
تشبه تفاعلات إضافة الهيدروجين والهالوجينات وهاليدات الهيدروجين إلى الألكينات تفاعلات الإضافة المماثلة إلى الألكنات، ما عدا أن جزيئين من الكاشف يستهلكان من أجل كل رابطة ثلاثية. ويبدو من التفاعلات الآتية، أنه يمكن، عموماً، إيقاف التفاعل عند المرحلة الأولى من الإضافة وهي مرحلة تكوين الألكنات، وذلك باختيار شروط مناسبة لإجراء التفاعل. وفي بعض الحالات يؤدي إدخال المتبادلات في المرحلة الأولى إلى تسهيل حدوث المرحلة الثانية.

تخضع الألكينات، عدا عن تفاعلات الإضافة، إلى تفاعلات معينة تعزى إلى حموضة ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المرتبطة بدورها برابطة ثلاثية.

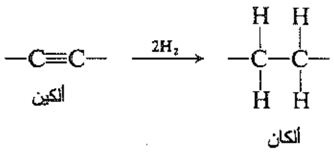
مسألة 2.12 (أ) اكتب معادلة التفاعل ثنائي المرحلة لإضافة البروم إلى 2–البوتين. (ب) كيف تستطيع ذرتا البروم الأوليتين أن تؤثرا في تفاعلية الرابطة المزدوجة؟ (جـ) كيف سيؤثر هذا في التنافس على الهالوجين بين 2–البوتين و 2،3–ثنائي برومو–2–البوتن؟ (د) ما هي النسب التي ستخرج بها الكواشف لإيقاف التفاعل عند المرحلة الأولى؟ (هـ) هل ستقرقر 2–البوتين في محلول من Br_2 في CCl_4، أم ستنقط محلول البروم في محلول 2–البوتين؟

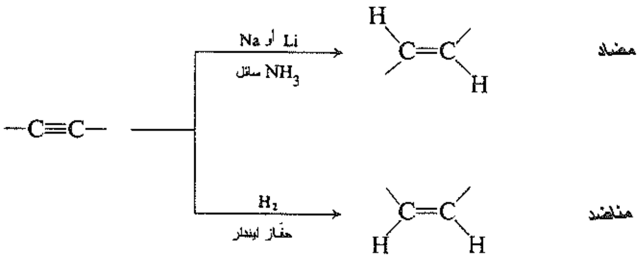
تفاعلات الألكينات

تفاعلات الإضافة



1. إضافة الهيدروجين: نوقشت في الفقرة 8.12.

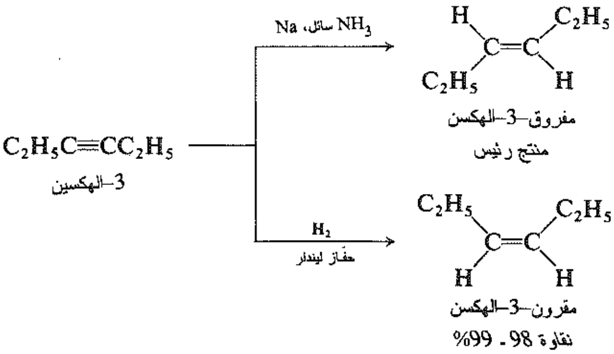




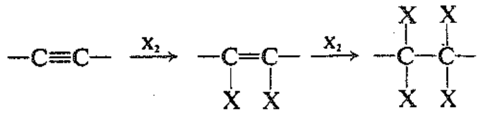
أمثلة:

$$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow{2H_2,\ Ni} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

2–البوتين   نظامي البوتان

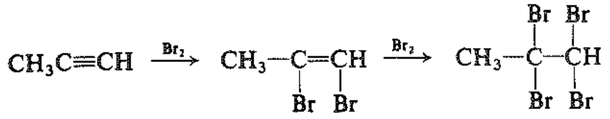


2. إضافة الهالوجينات. نوقشت في الفقرة 9.12.

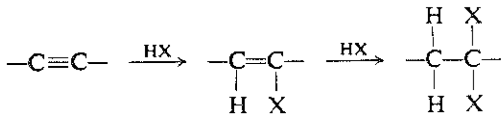


$X_2 = Cl_2, Br_2$

مثال:

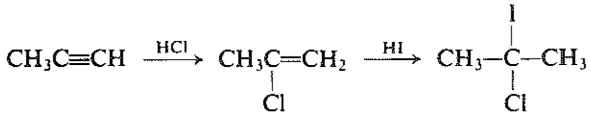


3. إضافة هاليدات الهيدروجين. نوقشت في الفقرة 9.12.

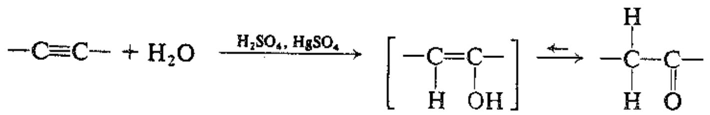


$HX = HCl, HBr, HI$

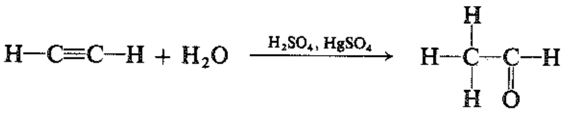
مثال:



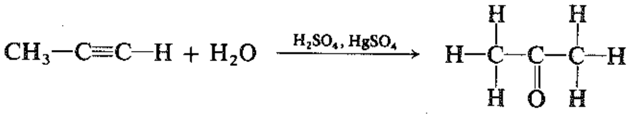
4. إضافة الماء. الإماهة: نوقشت في الفقرة 10.12.



أمثلة:



أسيت ألدهيد



أسيتون

تفاعلات بوصفها حموض

$$-C\equiv C-H + \text{أساس} \longrightarrow -C\equiv C:^-$$

5. تشكيل الأستيليدات المعدنية: نوقشت في الفقرة 11.12.

أمثلة:

$$CH_3-CH(CH_3)-C\equiv C-H + LiNH_2 \xrightarrow{\text{إيثر}} CH_3-CH(CH_3)-C\equiv C:^-Li^+ + NH_3$$

ايزو بروبيل أسيتيليد الليثيوم

$$CH_3-C\equiv C-H + n\text{-}BuLi \longrightarrow CH_3C\equiv C^-Li^+ + n\text{-}BuH$$

متيل أسيتيليد الليثيوم

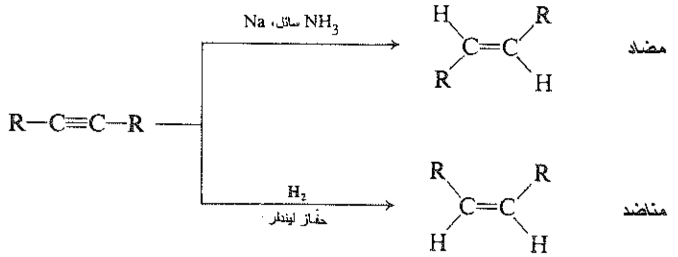
$$HC\equiv CH + C_2H_5MgBr \longrightarrow HC\equiv CMgBr + C_2H_6$$

بروميد إيتينيل المغنزيوم

8.12 الإرجاع إلى ألكنات Reduction to alkenes

يمكن أن يؤدي إرجاع الألكينات إلى الرابطة المزدوجة - ما لم تكن الرابطة الثلاثية عند طرف السلسلة – إلى الحصول على ألكن مقرون أو ألكن مفروق. ويتوقف نوع المماكب المسيطر على طبيعة العامل المرجع المستعمل.

يتكون الألكن المفروق إذا جرى إرجاع الألكينات بالصوديوم أو الليثيوم في النشادر السائل. أما الألكن المقرون فيصل مردوده إلى 98% تقريباً إذا جرت هدرجة الألكينات بعدد من الحفازات نذكر منها البالاديوم المحضر بطريقة خاصة والمسمى بحفاز ليندلر وفيما يلي مثال على ذلك.



ويعد كل من هذه التفاعلات على درجة عالية من الانتقائية الفراغية. تعزى الانتقائية الفراغية في الإرجاع المُناضِد في الألكينات، عموماً، إلى ارتباط ذرتي الهيدروجين إلى الجانب نفسه من الألكن المثبت على سطح الحفاز. ويعتقد أن هذه الكيمياء الفراغية هي نفسها التي تجري وفقها هدرجة الألكينات الطرفية R–C≡CH التي لا يمكنها إعطاء الألكنات المقرونة أو المفروقة.

أما الآلية التي تؤدي إلى الإرجاع المضاد فلن نتعرض لها هنا.

ناقشنا مراراً النوعية الفراغية stereospecificity للمنظومات الحيوية. وعندما يتعلق الأمر بالألكنات فإن النوعية الفراغية تأخذ شكل النوعية الفراغية اللامتخايلة diastereospecifictiy: فالعضويات تميز بين المماكبات الهندسية. وقد

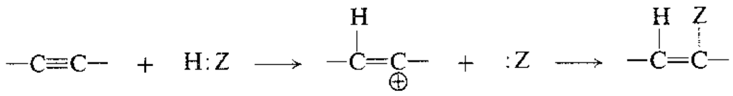
رأينا أمثلة على هذا في استجابة الحشرات للفيرومونات pheromones (انظر الفقرة 5.10). ولكي تكون المواد المصنعة فعالة في العضويات الحية، رأينا أن النوعية الفراغية للفعل البيولوجي تتطلب انتقائية فراغيــة متكافئـة عنـد اصطنـاع هـذه المواد (الفقرة 6.10). وقد طور عدد من الطرائق الجديدة لتوليد روابط مزدوجة انتقائية الفراغية، ولكن الطريقــة الأكـثر بساطة وشيوعاً هي هدرجة الألكينات.

والمسألة تذهب إلى أبعد من هذا. فقد تكون هذه الألكنات المنتجات النهائية المرغوبة، وهو ما يحصل في بعض الفيرومونات. ولكن غالباً ما تكون هذه المنتجات ببساطة مرحلة متوسـطة. تخضـع الألكنـات إلـى تفـاعلات مختلفـة، كثير منها نوعية فراغية لا متخايلة وحتى انتقائية متخايلة (كما سنرى في الفقـرة 7.26)، وإذا كـانت الانتقائيـة الفراغيـة لهذه التفاعلات هي المطلوبة كلياً، فيجب البدء بألكنات نقية من حيث كيميائيتها الفراغية.

مسألة 3.12 يكون الألكن المسيطر في أغلب طرئـق اصطنـاع الألكنـات (الفقرتـان 13.8 و 26.8) هـو المماكـب الأكثر استقراراً وعادة يكون المماكب المفروق. اكتب جميع مراحـل تحـول مزيـج مـن 75% مفـروق-2-البنتـن و 25% مقرون-2-البنتن إلى مقرون-2-البنتن النقي.

9.12 الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكينات Electrophilic addition to alkynes

تعد إضافة حموض مثل هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات إضافة الكتروفيلية، ويبدو أنهـا تتبـع الآليـة نفسـها التي تجري وفقها هذه الإضافة إلى الألكنات (الفقرة 9.9) لأنها تجـري عبر تشـكل كربوكـاتيون متوسـط. والفـرق هـو أن المركب المتوسط هنا هو كاتيون فينيلي.



كاتيون فينيلي

تعلمنا في الفقرة 16.11 أنه فيما يتعلق بالركائز التي يتضمنها التحلل اللامتجانس فإن الكاتيونات الفينيلية تكـون أقـل استقراراً حتى من الكاتيونات الألكيلية الأولية. وقد رأينا أن التحلل اللامتجانس يؤدي إلـى تكونهـا ببـطء، وأن تكونهـا يتطلب رحيل زمر مغادرة جيدة.

رأينا في الفقرة 11.9 أن التفاعلية reactivity في تفاعلات الإضافة إلى الألكنات تتوقف على اسـتقرار الكربوكـاتيون المتوسط، فالكربوكاتيون الأكثر استقراراً هو الأسرع تشكلاً. ولكن هل يعني هذا أن الإضافـة إلـى الألكينـات سـتكون أبطأ مما هي في الألكنات؟

الحقيقة هو أن السرعة ليست بطيئة جداً، فإضافة الحموض البروتونية إلى الألكينات تجري بالسرعة نفسها كما فـي الألكنات. ويمكن إيجاد تفسير ذلك في تعريفنا لاستقرار الكربوكاتيون نسبة إلى الركيزة التي تولّد منهـا. فبالنسـبة إلـى الركائز في التحلل اللامتجانس تكون الكاتيونات الفينيلية غير مستقرة، ويمكن عزو ذلك إلى القـوة غـير العاديـة للرابطـة الحاملة للزمرة المغادرة في الركائز الفينيلية، وليس إلى عدم الاستقرار في الكاتيونات نفســها. وهكـذا فـإن الكاتيونـات الفينيلية تتكون ببطء عند حدوث التحلل اللامتجانس. أما في تفاعلات الإضافة فإن الركائز تكون ألكنات وألكينات وأن

هذه المركبات يجب أخذها بمثابة مركبات معيارية عند مقارنـة ثبـات الكربوكاتيونـات، فيؤخـذ الألكـن للمقارنـة مـع الكربوكاتيون المشبع والألكين بمقارنة مع الكاتيون الفينيلي. أما بالنسبة للركيزة التي يتولد منها كل من الكاتيونين عنـد تفاعلات الإضافة فيكون لكليهما الاستقرار نفسه. فالصعود الطاقي من الألكين إلى الكـاتيون الفينيلـي هـو تقريبـاً نفـس الصعود الطاقي من الألكن إلى الكاتيون المشبع.

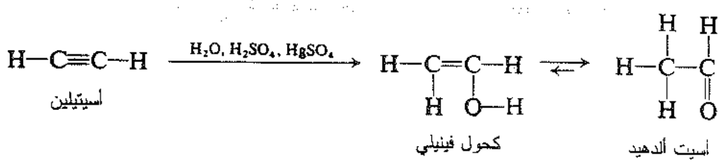
تعد الألكينات في تفاعل إضافة الهالوجينات أقل تفاعلية، بصـورة محسوسـة، مـن الألكنـات. ففـي الألكنـات رأينـا سـابقاً (الفقرتـان 13.9 و 3.10) أن التفـاعل يتضمـن تكـون أولـي لأيـون هـالونيوم حلقـي. وتعـزى التفاعليـة الأخفـض للألكينات إلى الصعوبة الأكبر في تكوين مثل هذه المركبات المتوسطة الحلقية.

مسألة 4.12 تعطي إضافة HCl إلى 3،3–ثنائي متيل–1–البوتين المنتجات الآتية: 2،2–ثنائي كلورو–3،3–ثنائي متيـل البوتان (44%) و 2،3–ثنائي كلورو–2،3–ثنائي متيل البوتان (18%) و 1،3–ثنائي كلـورو–2،3–ثنـائي متيـل البوتـان (34%)، علل بالتفصيل تكون كل من هذه المنتجات. (للتأكد من الإجابة راجع الفقرة 16.11 والفقرة 13.11).

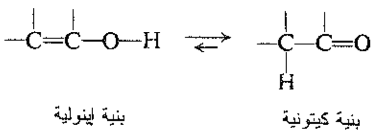
10.12 إماهـة الألكينات: التـوتـوميريـا Hydration of alkynes. Tautomerism

تتميه الألكينات مثل الألكنات بوجود الحمض ـ و $HgSO_4$ في الألكينات البسيطة ـ وينضـم جـزيء مـن المـاء إلـى الرابطة الثلاثية. وبصورة مشـابهة لإماهـة الألكنـات، تتضمـن إماهـة الألكينـات إضافـة الكتروفيليـة تجـري عـبر تشـكل الكربوكاتيونات. ولكن للوهلة الأولى لا يبدو الأمر كذلك.

لندرس المثال الأبسط وهو إماهة الأسيتيلين نفسه. إن المنتـج المتكـون هـو أسـيت ألدهيـد CH_3CHO الـذي يبـدو منتجاً غريباً. ينتج من ارتباط الزمر إلى ذرتي الكربون المرتبطتين برابطـة ثلاثيـة. غـير انـه يمكـن تفسـير تكـون المنتـج بطريقة بسيطة.



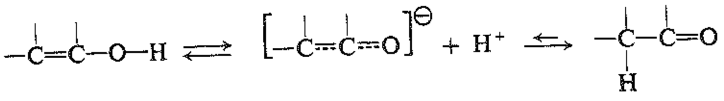
لو جرت إماهة الأسيتيلين وفق الطريقة التي تجـري وفقهـا إماهـة الألكنـات لأمكننـا توقـع إضافـة H– و OH– إلـى الرابطة الثلاثية حاصلين بذلك على بنية أطلقنا عليها اسم الكحول الفينيلي. إلا أن جميع المحـاولات لتحضـير الكحـول الفينيلي ـ من إماهة الأسيتيلين ـ أدت إلى تكوين الأسيت ألدهيد. تدعى البنيـة التـي ترتبـط فيهـا OH — إلـى الكربـون المرتبط برابطة مزدوجة الإينول enol والكلمة مشتقة من ئن ene التي تشير إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون وأول ol التي تشير إلى الكحول)، من الثابت دائماً أنه إذا حاولنا تحضير مركب ذي بنية إينولية، يتكون بدلاً عنـه مركـب ذو بنية كيتونية (أي يحتوي على الزمرة C = O).



توتوميريا كيتو - إينولية

ويوجد توازن بين البنتين ينزاح عموماً قليلاً جداً نحو الصيغة الكيتونية المفضلة. وهكذا فإن الكحول الفينيلي يتكون أولاً نتيجة إماهة الأسيتيلين ولكنه يتحول بسرعة إلى مزيج متوازن يكون فيه الأسيت ألدهيد المكون الأكثر سيطرة.

تحدث إعادات الترتيب من النمط الإينولي - الكيتوني بسهولة بسبب قطبية الرابطة O–H–. ينفصل أيون الهيدروجين سريعاً عن الأكسجين ليشكل أنيوناً هجينياً، ولكن عندما يعود أيون الهيدروجين (وغالباً ما يكون أيوناً مختلفاً) فإما أن يرتبط إلى أكسجين الأنيون أو إلى كربونه. وعندما يعود إلى الأكسجين ينفصل عنه فوراً، ولكن عندما يرتبط إلى الكربون يميل إلى البقاء عنده.



توتوميريا كيتو - إينولية

حمض أقوى — حمض أضعف

وهذا، فعلاً، مثال على ميل الحمض الأقوى إلى إزاحة الحمض الأضعف من أملاحه (الفقرة 11.12).

تدعى المركبات التي تختلف اختلافاً ملحوظاً في ترتيب ذراتها، ولكنها تبقى في توازن سهل وسريع «التوتوميرات». يتضمن النوع الأكثر انتشاراً من التوتوميريا بنى تختلف عن بعضها بموقع ارتباط الهيدروجين. وفي هذه الحالات، كما في التوتوميريا الكيتو – إينولية، ينزاح التوازن التوتوميري، عموماً، نحو البنية التي يميل فيها الهيدروجين للارتباط بذرة الكربون أكثر من ميله للارتباط بذرة أكثر كهرسلبية، أي ينزاح التوازن باتجاه الحمض الأضعف.

> **مسألة 5.12** تعطي إماهة البروبين الأسيتون CH_3COCH_3 بصورة مفضلة عن الألدهيد CH_3CH_2CHO. ماذا يفيدنا هذا عن اتجاه الإضافة الابتدائية؟

11.12 حموضة الألكينات. حموض ضعيفة جداً Acidity of alkynes. Very weak acids

في تصورنا السابق عن الحموض (نظرية لوري - برونستد الفقرة 22.1) عرفنا الحموضة على أنها مقياس لميل مركب ما نحو فقدان أيون الهيدروجين. والحموضة القابلة للتقدير، يمكن عموماً، إظهارها بوساطة مركبات يرتبط فيها الهيدروجين إلى ذرات أكثر كهرسلبية (مثل X، N، O، S). تكون الرابطة الحاملة للهيدروجين قطبية، ويمكن للهيدروجين الموجب نسبياً أن ينفصل على هيئة أيون، وبكلمات أخرى يستطيع العنصر الأكثر كهرسلبية أن يحتفظ بالزوجين الالكترونيين للرابطة. أما من حيث السلسلة الكهرسلبية $C < N < O < F$ فليس مستغرباً أن يكون HF حمضاً قوياً، والماء حمضاً ضعيفاً نسبياً و NH_3 حمضاً أضعف. أما CH_4 فهو من الضعف بحيث لا يمكننا احتسابه حمضاً على الإطلاق.

لقد أبدينا في الكيمياء العضوية مراراً اهتماماً بحموضة مركبات لا تحول لون عباد الشمس إلى الأحمر، ولا تعدل الأسس، ومع ذلك لها ميل ولو ضئيل لفقدان أيون الهيدروجين.

تتصرف ذرة الكربون المرتبطة برابطة ثلاثية كما لو كانت عنصراً مختلفاً كلياً عن الكربون الذي يملك روابط أحادية أو مزدوجة، حيث يمكن عدّها عنصراً أكثر كهرسلبية. ونتيجة لذلك فإن الهيدروجين المرتبط إلى رابطة ثلاثية سواء كان في الأسيتيلين أو أي ألكين يحتوي على رابطة ثلاثية عند طرف السلسلة (R–C≡C–H) يبدي حموضة محسوسة. فمثلاً يتفاعل الصوديوم مع الأسيتيلين محرراً غاز الهيدروجين ومشكلاً مركب أسيتيليد الصوديوم.

$$HC{\equiv}C{-}H + Na \longrightarrow HC{\equiv}C{:}^{-}Na^{+} + \tfrac{1}{2}H_2$$

أسيتيليد الصوديوم

والآن ما هي قوة حموضة الأسيتيلين؟ لمعرفة ذلك سنقارنها مع حموضة عدد من المركبات اللاعضوية والعضوية المألوفة باستعمال طريقة الإحلال (الفقرة 12.6).

يتفاعل معدن الليثيوم مع الأمونيا مكوناً أميد الليثيوم $LiNH_2$ الذي يعد ملحاً لحمض ضعيف هو $H{-}NH_2$.

$$NH_3 + Li \longrightarrow Li^{+}NH_2^{-} + \tfrac{1}{2}H_2$$

أميد الليثيوم

تعطي إضافة الأسيتيلين إلى أميد الليثيوم المنحل في الإيتر الأمونيا وأسيتيليد الليثيوم.

$$HC{\equiv}C{-}H + Li^{+}NH_2^{-} \rightleftharpoons H{-}NH_2 + HC{\equiv}C^{-}Li^{+}$$

حمض أقوى   أساس أقوى   حمض أضعف   أساس أضعف

ينزاح الحمض الأضعف $H{-}NH_2$ من ملحه بحمض أقوى $HC{\equiv}C{-}H$. وبكلمات أخرى يسحب الأساس القوي NH_2^{-} البروتون من الأساس الأضعف $HC{\equiv}C^{-}$. إذا جذب NH_2^{-} إليه البروتون بقوة أكبر من $HC{\equiv}C^{-}$، فإن $H{-}NH_2$ يجب أن يكون حمضاً أضعف من $HC{\equiv}C{-}H$.

والأسيتيلين حمض أضعف من الماء. فعند إضافة الماء إلى الأسيتيليد يتكون أيون الهيدروكسيد ويتحرر الأسيتيلين. وبطريقة مشابهة فإن الأسيتيلين يبدو حمضاً أضعف من الكحولات أيضاً.

$$H{-}OH + HC{\equiv}C^{-}Li^{+} \rightleftharpoons HC{\equiv}C{-}H + Li^{+}OH^{-}$$

حمض أقوى   أساس أقوى   حمض أضعف   أساس أضعف

يمكننا الآن إدخال الأسيتيلين في ترتيب الحموضة الأساسية النسبية (الفقرة 12.6). أما الألكينات الحاوية هيدروجيناً مرتبطاً إلى كربون مرتبط برابطة ثلاثية والمسماة بالألكينات الطرفية فإنها تبدي حموضة مشابهة.

الحموضة النسبية: $H_2O > ROH > HC{\equiv}CH > NH_3 > RH$

الأساسية النسبية: $OH^{-} < OR^{-} < HC{\equiv}C^{-} < NH_2^{-} < R^{-}$

وبناء على الترتيب السابق، يجب أن يكون الأسيتيلين حمضاً أقوى من الألكان RH. وهذا صحيح تماماً، وإن الاختلاف في الحموضة ذو فائدة قيمة في الاصطناع. فإذا عولج الأسيتيلين بهاليد الألكيل المغنزيوم أو ألكيل الليثيوم، فإن الألكان ينزاح من ملحه ويتكون أسيتيليد المعدن. وفيما يلي مثال على ذلك.

$$CH_3C{\equiv}C{-}H + C_2H_5MgBr \longrightarrow C_2H_6 + CH_3C{\equiv}C{-}MgBr$$

البروبين   بروميد بروبين-1-يل المغنزيوم

$$CH_3C{\equiv}C{-}H + CH_3CH_2CH_2CH_2Li \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3 + CH_3C{\equiv}C{-}Li$$

البروبين   بروبين-1-يل الليثيوم

ومثل هذه التفاعلات توفر لنا الطريقة الأفضل لتحضير هذه المركبات العضوية المعدنية المهمة.

كيف يمكن أن نعلل حقيقة أن الهيدروجين المرتبط إلى كربون مرتبط برابطة ثلاثية هو هيدروجين حمضي؟

وكيف يمكن أن نعلل حقيقة أن الأسيتيلين أقوى حموضة من الإيثان مثلاً؟ التفسير الممكن لذلك قد نجده في التشكيلات الالكترونية للأنيونات.

إذا كان الأسيتيلين حمضاً أقوى من الإيثان، فيجب أن يكون أيون الأسيتيليد أساساً أضعف من أيون الإيتيد $C_2H_5^-$.

$$HC{\equiv}C{:}H \rightleftarrows H^+ + HC{\equiv}C{:}^-$$

الأسيتيلين — أيون الأسيتيليد

حمض أقوى — أساس أضعف

$$CH_3CH_2{:}H \longleftarrow H^+ + CH_3CH_2{:}^-$$

الإيثان — أيون الإيتيد

حمض أضعف — أساس أقوى

يشغل زوجا الالكترونات غير المشاركين في أنيون الأسيتيليد مداراً sp. بينما شغل زوجا الالكترونات غير المشاركين في أنيون الإيتيد مداراً sp^3. تعين قدرة هذين الزوجين من الالكترونات على التفاعل مع الحموض أساسية الأنيون. والآن إذا قورن المدار sp مع المدار sp^3 فإن المدار sp يملك مقداراً أقل من سمات p وكمية أكثر من سمات s (الفقرة 4.8). يقع الالكترون في المدار p على مسافة من النواة تجعل ارتباطه بها رخواً، أما الالكترون الموجود في المدار s فيكون أقرب إلى النواة مما يجعل ارتباطه بها أقوى. وهكذا فإن أيون الأسيتيليد يعد أساساً أضعف لأن زوجي الالكترونات في مدارهما sp يكونان أقوى ارتباطاً بالنواة.

مسألة 6.12 الطريقة التقليدية في اصطناع الأسيتيلين الذي تتراوح استخداماته ما بين انتاج مصابيح لعمال المناجم ومصابيح الدراجات إلى الانتاج الصناعي الواسع النطاق هي فعل الماء في كربيد الكالسيوم CaC_2. (أ) ما هي البنية التي تقترحها لكربيد الكالسيوم؟ هل يمكنك اقتراح اسم آخر له؟ (ب) ما هي طبيعة تفاعله مع الماء؟

12.12 تفاعلات الأسيتيليدات المعدنية. اصطناع الألكينات

Reactions of metal acetylides. Synthesis of alkynes

كنا قد وصفنا الأسيتيليدات المعدنية على أنها مركبات عضوية معدنية مهمة. والآن نتساءل لماذا؟ الجواب هو أن هذه المركبات تمكننا من تحويل الألكينات الصغيرة إلى كبيرة.

وبصورة مشابهة فإن ثنائي ألكيل النحاس (الفقرة 17.3) وأسيتيليدات الليثيوم والصوديوم تستطيع التفاعل مع هاليدات الألكيل الأولية.

$$RC{\equiv}C{-}Li + R'X \longrightarrow RC{\equiv}C{-}R' + LiX$$

هاليد ألكيل أولي

ونتيجة للتفاعل تصبح زمرة الألكيل مرتبطة إلى الكربون المرتبط برابطة ثلاثية فيتشكل ألكين أكبر. وفيما يلي مثال على ذلك:

$$HC{\equiv}C{-}Li + CH_3CH_2Br \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CH_2CH_3 + LiBr$$

الليثيوم — 1–البوتين

$$CH_3CH_2C{\equiv}C{-}Li + CH_3Br \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}C{-}CH_3 + LiBr$$

1–بوتين–1–يل الليثيوم — 2–البنتين

يعطي هذا التفاعل مراديد مقبولة مع هاليدات الألكيل الأولية فقط. ولأسباب مألوفة (الفقرة 25.8) فإنه عند وجود الأيونات الأسيتيليدية التي تعد أسساً قوية مع هاليدات الألكيل الثانوية والثالثية تكون تفاعلات الحذف هي المسيطرة.

سنرى في الفصل 18 أنه يمكن اصطناع كحولات معقدة باستعمال كواشف غرينيار ومركبات الليثيوم العضوية. ويمكن تحقيق هذه الاصطناعات ليس باستعمال المركبات الألكيلية العضوية المعدنية، بل باستعمال مقابلاتها الألكينيلية أيضاً والتي تعطي جزيئات حاوية زمرتين عاليتي التفاعلية وهما الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون والزمرة ‎-OH.

13.12 تكوين الروابط كربون ـ كربون. الدور الذي تلعبه المركبات العضوية المعدنية

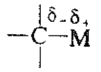
Formation of carbon-carbon bonds. Role played by organometallic compounds

هناك شيء ما خاص جداً يتعلق بنوع الاصطناع الذي وضعناه سابقاً. لقد أخذنا جزيئين عضويين وحولناهما إلى جزيء أكبر. وعملنا شيئاً ما يقع في صميم الاصطناع العضوي ألا وهو تكوين الرابطة كربون ـ كربون. لنتأمل بعمق أكثر هذه العملية والدور الخاص الذي تقوم به المركبات العضوية المعدنية.

تتكون الروابط كربون ـ كربون، عموماً، بالتحلل اللامتجانس. وهذا يعني أن إحدى ذرتي الكربون تتخلى عن الزوجين الالكترونيين، بينما تستقبلهما ذرة الكربون الأخرى، أي أن ما يحصل هو تفاعل بين كربون نوكليوفيلي وكربون الكتروفيلي.

فيما عدا الهيدروجين أو ذرة كربون أخرى، فإن العناصر التي يمكن أن ترتبط بالكربون هي أكثر كهرسلبية منه، وتسحب الالكترونات بعيداً عنه مثل الهالوجين في هاليدات الألكيل، أو مثل الأكسجين في الألدهيدات والكيتونات كما سنرى. فالكربون في مثل هذه المركبات فقير الكترونياً، ولذلك فهو الكتروفيلي، ويميل للتفاعل مع النوكليوفيلات. وهكذا نجد أن هاليدات الألكيل تخضع نموذجياً للإستبدال النوكليوفيلي، بينما تخضع الألدهيدات والكيتونات نموذجاً للإضافة النوكليوفيلية.

والآن إذا كانت مثل هذه التفاعلات تؤدي إلى تكوين الرابطة كربون ـ كربون، فإنه يتعين علينا استعمال كواشف يكون العنصر النوكليوفيلي فيها هو الكربون. أين يمكننا إيجاد مثل هذه الكواشف؟ والجواب على ذلك هو في المركبات العضوية المعدنية. فكما أن العناصر الكهرسلبية تجعل الكربون الكتروفيلياً، فإن العناصر الكهرجابية مثل المعادن تجعل الكربون نوكليوفيلياً. وهكذا فإن رابطة جديدة كربون ـ كربون يمكن أن تتكون من تفاعل بين كربون نوكليوفيلي في كاشف عضوي معدني، وكربون الكتروفيلي في ركيزة ما.



تصطنع المركبات العضوية المعدنية، عموماً، من الهاليدات العضوية بتغير طبيعة الكربون في هذا الاصطناع من الكتروفيلية إلى نوكليوفيلية. وهذا التفاعل ربما يكون المثال الأقدم والأبسط على ما يطلق عليه الانعكاس في قطبية الكربون umpolung. وهذا التصور عن الانعكاس في قطبية الكربون يطبق في أيامنا هذه في العديد من الطرائق المستعملة في توليد كربون نوكليوفيلي. تأتي الالكترونات التي تعطي ذرة كربون غنية بالالكترونات عند تكوين المركب العضوي المعدني في نهاية الأمر من المعدن الحر، ويتوقف هذا على طبيعة المعدن الذي

يتخلى عن الكتروناته.

رأينا سابقاً أحد استعمالات الكواشف العضوية المعدنية في إنشاء روابط كربون ـ كربون وهو اصطناع كوري ـ هاوس للهيدروكربونات (الفقرة 17.3). وبالمقارنة مع ذلك التفاعل فإن استعمال الأسيتيليدات المعدنية يمتاز بفائدة خاصة، ليس لتكوين رابطة جديدة كربون ـ كربون، بل للحصول على منتج يحتوي على زمرة وظيفية عالية التفاعلية.

قد يكون مستغرباً بعض الشيء أن تصبح الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون لبنة مهمة في الاصطناع العضوي. تسمح حموضة الألكين الطرفي بتحوله بسهولة إلى أسيتيليد معدني. ويمكن إدخال الوحدة البنيوية الحاوية رابطة ثلاثية إلى جزيئات من أنواع مختلفة عبر هذه الأسيتيليدات. ويمكن بوساطة تفاعل الإضافة تحويل هذه الرابطة الثلاثية إلى عدد من المركبات الأخرى، وبخاصة، إلى رابطة مزدوجة بدرجة عالية من الانتقائية الفراغية. والآن وبعد أن أصبح لدينا رابطة مزدوجة معروفة الكيمياء الفراغية في موضع معين من الجزيء. فإن الباب أصبح مفتوحاً أمام حدوث العديد من التفاعلات عند هذه الزمرة الوظيفية.

14.12 تحليل الألكينات Analysis of alkynes

تشبه الألكينات الألكنات في استجاباتها للاختبارات الوصفية. فهي تزيل لون البروم في رباعي كلوريد الكربون دون انطلاق بروميد الهيدروجين، وهي تزيل لون محلول ممدد وبارد من البرمنغنات إلا أنها لا تتأكسد بأنهيدريد حمض الكروميك. والألكينات تشبه الديئنات في كونها أكثر عدم إشباع من الألكنات. ويمكن تحري هذه الخاصية بتعيين صيغتها الجزيئية (C_nH_{2n-2}) بالهدرجة الكمية (يستهلك كل جزيء من الهيدروكربون جزيئين من الهيدروجين).

يمكن البرهان على البنية بالطرائق التدركية نفسها التي استعملت في دراسة الألكنات. فالتحلل الأوزوني للألكينات يعطي حموضاً كربوكسيلية، في حين يعطي مع الألكنات الألدهيدات والكيتونات، وفيما يلي مثال على ذلك:

$$CH_3CH_2C\equiv CCH_3 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH + HOOCCH_3$$

2–البنتين — حموض كربوكسيلية

تتفاعل الألكينات مع أيونات معدنية ثقيلة معينة، وبخاصة، Ag^+ و Cu^+ مكونة أسيتيليدات غير منحلة. ويعد تكوّن راسب عند إضافة الألكين إلى محلول نترات الفضة في الكحول، مثلاً، مؤشراً على وجود هيدروجين مرتبط إلى كربون مرتبط برابطة ثلاثية. يمكن استعمال هذا التفاعل في تمييز الألكينات الطرفية (أي الحاوية رابطة ثلاثية عند طرف السلسلة) عن الألكينات غير الطرفية.

$$CH_3CH_2C\equiv C{-}H \xrightarrow{Ag^+} CH_3CH_2C\equiv C{-}Ag\ [\xrightarrow{HNO_3} CH_3CH_2C\equiv C{-}H + Ag^+]$$

1–البوتين (ألكين طرفي) — راسب — 1–البوتين

$$CH_3{-}C\equiv C{-}CH_3 \xrightarrow{Ag^+} \text{لا يحدث تفاعل}$$

2–البوتين (ألكين غير طرفي)

إذا جففت أسيتيليدات المعادن الثقيلة هذه فإنها تنفجر بسهولة. ولهذا يجب تخريبها. وهي رطبة بتسخينها مع حمض النتريك، حيث أن الحمض المعدني القوي يحرر الحمض الضعيف الذي هو الأسيتيلين.

(نوقش التحليل الطيفي للألكينات في الفصل 17).

مسألة 7.12 قارن منتجات التحلل الأوزوني للمماكبات الآتية: (أ) 1–البنتين، (ب) 2–البنتين، (جـ) 3–متيل–1–البوتين، (د) 1،3–البنتاديئن)، (هـ) 1،4–البنتاديئن.

مسائل

1. (أ) ارسم بنى مماكبات الألكينات ذات الصيغة C_6H_{10}. (ب) سمّها وفق نمط التسمية IUPAC واشتق تسمية من كل منها. (جـ) أشر إلى الألكينات التي يمكنها أن تتفاعل مع Ag^+ أو $Cu(NH_3)_2^+$. (د) ارسم بنى منتجات التحلل الأوزوني المتوقعة من كل منها.

2. لخص جميع مراحل اصطناع البروبين من كل من المركبات الآتية، مستعملاً الكواشف العضوية واللاعضوية اللازمة. اتبع التعليمات الأخرى.

(أ) 1،2–ثنائي برومو البروبان
(ب) البروبيلين
(جـ) بروميد إيزو البروبيل
(د) كحول البروبيل النظامي
(هـ) 1،1–ثنائي كلورو البروبان
(و) الأسيتيلين

3. لخص جميع خطوات اصطناع كل من المركبات الآتية من الأسيتيلين، مستعملاً الكواشف العضوية واللاعضوية اللازمة.

(أ) الإيتيلين
(ب) الإيتان
(جـ) 1،1–ثنائي كلورو الإيتان
(د) كلوريد الفينيل
(هـ) 1،2–ثنائي كلورو الإيتان
(و) أسيت ألدهيد
(ز) البروبين
(ح) 1–البوتين
(ط) 2–البوتين
(ي) مقرون–2–البوتن
(ك) مفروق–2–البوتن
(ل) 1–البنتين
(م) 2–البنتين
(ن) 3–الهكسين

4. أعط بنى وتسميات المنتجات العضوية المتوقعة من تفاعل 1 ـ البوتين (إذا كان هناك ثمة تفاعل) مع:

(أ) 1 مول H_2 , Ni
(ب) 2 مول H_2 , Ni
(جـ) 1 مول Br_2
(د) 2 مول Br_2
(هـ) 1 مول HCl
(و) 2 مول HCl
(ز) Hg^{2+} , H^+ , H_2O
(ح) Ag^+
(ط) منتج (ح) + HNO_3
(ي) $LiNH_2$
(ك) منتج (ي) + C_2H_5Br
(ل) منتج (ي) + بروميد ثالثي البوتيل.
(م) C_2H_5MgBr
(ن) منتج (م) + H_2O
(س) O_3 ثم H_2O
(ع) $KMnO_4$ حار.

5. لخص جميع خطوات الاصطناع انطلاقاً من 2-البوتين لكل من المركبات التالية، مستعملاً الكواشف العضوية أو اللاعضوية اللازمة:

(أ) مقرون-2-البوتن
(ب) مفروق-2-البوتن
(جـ) ميزو-2،3-ثنائي برومو البوتان
(د) تريو-3-كلورو-2-البوتانول الراسيمي
(هـ) ميزو-2،3-البوتان ديول
(و) 2،3-البوتان ديول الراسيمي
(ز) 2-البوتانون، $CH_3CH_2COCH_3$

6. لخص جميع خطوات اصطناع كل من المركبات الآتية من 2-البوتين، مستعملاً الأسيتيلين وكحولات مؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل بوصفها مصدر عضوي، وأي كواشف لا عضوية أخرى. (تذكر: اعمل بالاتجاه المعاكس).

(أ) ميزو- 3،4-ثنائي برومو الهكسان.
(ب) (3S, 2S, 3R, 2R)-2،3 الهبتان ديول الراسيمي

7. صف الطرائق الكيميائية (الاختبارات البسيطة حيثما أمكن) التي تميز بين:

(أ) 2-البنتين ونظامي البنتان
(ب) 1-البنتين و 1-البنتن
(جـ) 2-البنتين و 2-البنتن
(د) 1-البنتين و 2-البنتين
(هـ) 1،3-البنتادئين ونظامي البنتان
(و) 1،3-البنتاديئن و 2-البنتين
(ز) 1،4-البنتاديئن و 1-البنتين
(ح) 2-الهكسين وكحول إيزو البروبيل

تحدث ماذا تعمل وترى.

8. يعتقد بناء على الخواص الفيزيائية أن مركباً مجهولاً واحد من المركبات الآتية:

ثنائي إتيل الايتر (ن.غ 35°س)
نظامي البنتان (ن.غ 36°س)
2-البنتن (ن.غ 36°س)
1-كلورو البروبن (ن.غ 36°س)
ثلاثي متيل الإيتيلين (ن.غ 39°س)
1-البنتين (ن.غ 40°س)
كلوريد الميتيلين (ن.غ 40°س)
3،3-ثنائي متيل-1-البوتن (ن.غ 41°س)
1،3-البنتاديئن (ن.غ 42°س)

صف كيف يمكنك إيجاد أي من الإمكانيات السابقة هو المركب المجهول. استعمل الاختبارات الكيميائية البسيطة حيثما أمكن. واستعمل متى كان ذلك ضرورياً طرائق كيميائية أخرى مثل الهدرجة الكمية والتشطر. بيّن بالضبط ماذا يمكنك عمله، وماذا يمكنك أن تلاحظ.

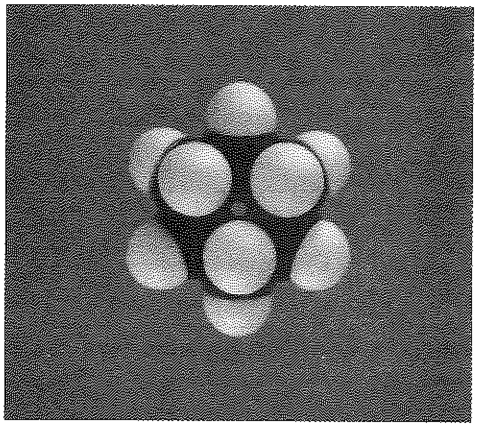
9. الماسكالور muscalur فيرومون جنسي (انظر 5.10) في الذبابة المنزلية المألوفة. اكتب بناء على الاصطناع الآتي بنية الماسكالور (واكتب طبعاً، المركبات الوسطية A و B).

$$n\text{-}C_{13}H_{27}C{\equiv}CH + n\text{-}BuLi \longrightarrow A(C_{15}H_{27}Li)$$

$$A + n\text{-}C_8H_{17}Br \longrightarrow B\,(C_{23}H_{44})$$

$$B + H_2\text{, حفاز ليندلر} \longrightarrow \text{ماسكالور}\,(C_{23}H_{46})$$

13



المركبات الأليفاتية الحلقية Cyclic Aliphatic Compounds

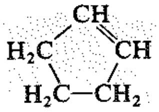
1.13 المركبات ذات السلسلة المفتوحة والحلقية Open-chain and cyclic compounds

في المركبات التي درسناها حتى الآن ترتبط ذرات الكربون بعضها مع بعض لتشكل سلاسل. وتدعى هذه المركبات مركبات مفتوحة السلسلة. غير أن هناك كثيراً من المركبات التي تترتب ذرات الكربون فيها مشكلة حلقات، وتدعى هذه المركبات مركبات حلقية.

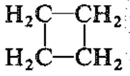
سندرس في هذا الفصل المركبات الأليفاتية الحلقية. وقد تعرفنا سابقاً جزءاً كبيراً من كيميائيتها التي هي من حيث الجوهر تشبه كيمياء أقرانها مفتوحة السلسلة. فحلقي الألكان، مثلاً، يسلك، عموماً، سلوك الألكان نفسه. غير أن الطبيعة الحلقية لبعض هذه المركبات تضفي خواصاً مميزة عليها. وانطلاقاً من هذه المركبات كانت البدايات الحقيقية للتحليل التهايؤي conformational analysis ومن دراستنا لهذه المركبات يمكننا القيام بتقدير الأهمية العملية لهذا الفرع من الكيمياء الفراغية. إن كون هذه المركبات مؤلفة من حلقة واحدة أو عدة حلقات يفرض تقييداً على الشكل الذي يستطيع أن يأخذه الجزيء أو على المكان الذي تتعنقد فيه جزيئات المذيب. ويمكن أن تزداد الإعاقة الفراغية أو تتناقص، كما يمكن أن يتحدد هجوم الكاشف وفق اتجاه واحد فقط، كما أن الحجم الفعلي للحلقة يمكن أن يقود إلى تفاعلية غير اعتيادية. سنتعامل في معظم هذا الفصل مع المركبات الحلقية المتجانسة، التي تكون فيها الحلقات مؤلفة من ذرات الكربون فقط. وبعد ذلك سنستعرض بإيجاز بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تحتوي حلقاتها على أكثر من نوع من الذرات. وسنركز جل اهتمامنا على خواصها المتميزة بوصفها مركبات حلقية.

2.13 التسمية Nomenclature

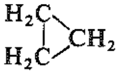
تسمى الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية، بوضع السابقة حلقي -cyclo قبل اسم الهيدروكربون المفتوح السلسلة الموافق والحاوي على نفس العدد من ذرات الكربون الذي تحويه الحلقة. ومثال على ذلك:



حلقي البنتن



حلقي البوتان

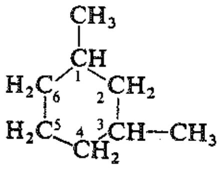


حلقي البروبان

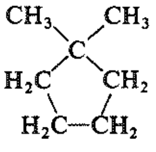
الجدول 1.13 : الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية

الاســم	نقطة الانصهار °س	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية عند 20°س
حلقي البروبان	-127	-33	
حلقي البوتان	-80	13	
حلقي البنتان	-94	49	0.746
حلقي الهكسان	6.5	81	0.778
حلقي الهبتان	-12	118	0.810
حلقي الأوكتان	14	149	0.830
متيل حلقي البنتان	-142	72	0.749
مقرون-1،2-ثنائي متيل حلقي البنتان	-62	99	0.772
مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي البنتان	-120	92	0.750
متيل حلقي الهكسان	-126	100	0.769
حلقي البنتن	-93	46	0.774
1،3-حلقي البنتاديئن	-85	42	0.798
حلقي الهكسن	-104	83	0.810
1،3-حلقي الهكساديئن	-98	80.5	0.840
1،4-حلقي الهكساديئن	-49	87	0.847

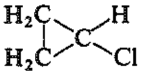
يحدد اسم المتبادلات على الحلقة ـ الزمرة الألكيليـة والهالوجينـات ـ ويشـار إلـى مواضـع ارتباطهـا بهـا بالأرقـام. نخصص الموقع 1 إلى ذرة كربون معينة ثم نرقم ذرات الكربون الأخرى في الحلقة إما باتجاه عقارب الساعة أو بعكسه بحيث نستعمل أقل مجموعة من الأرقام.



1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان

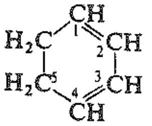


1،1-ثنائي متيل حلقي البنتان

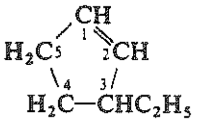


كلورو حلقي البروبان

تشغل ذرات الكربون المرتبطة إلى الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية في حلقي الألكنات وحلقي الألكينات البسـيطة المواضع 1 و 2، ومثال على ذلك:



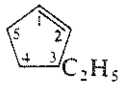
3،1-حلقي الهكساديين



1،3-إتيل حلقي البنتن

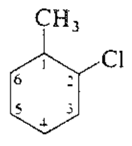
تمثل الحلقات الأليفاتية من أجل السهولة بأشكال هندسية، فيمثل حلقي البروبان بمثلث، وحلقي البوتان بمربع وحلقي البنتان بمخمس وحلقي الهكسان بمسدس وهكذا، ومن المفهوم ضمناً وجود ذرتي هيدروجين عند كل رأس من الشكل، إلا إذا أشير إلى وجود متبادل آخر مرتبط إلى الرأس. وفيما يلي أمثلة على ذلك:

3،1-حلقي البنتاديين

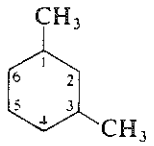


3-إتيل حلقي البنتن

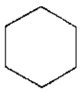
حلقي البنتان



2-كلورو-1-متيل حلقي الهكسان

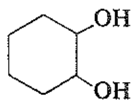


3،1-ثنائي متيل حلقي الهكسان

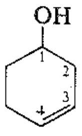


حلقي الهكسان

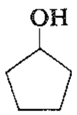
وكما هي العادة يضاف إلى اسم الكحولات النهاية -ول (-ol)، التي يكون لها الأفضلية على المقطع -ئين (-ene) الذي يظهر في نهاية الاسم. يأخذ الموضع الذي ترتبط به الزمرة OH الرقم 1.



2،1-حلقي الهكسان ديول



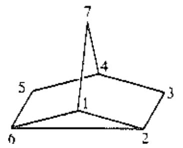
3-حلقي الهكسنول



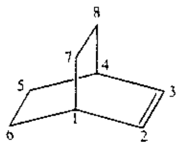
حلقي البنتانول

تحتوي المركبات متعددة الحلقات على حلقتين أو أكثر مرتبطتين بذرتين كربونيتين أو أكثر. ويمكننا توضيح طريقة تسمية هذه المركبات استناداً إلى تسمية النوربورنان norbonane الذي تسميته النظامية هي ثنائي حلقي [1.2.2] الهبتان:

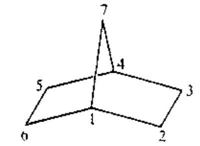
(أ) الهبتان بسبب أن العدد الكلي لذرات الكربون هو سبعة، (ب) ثنائي حلقي لأن المركب يحتوي على حلقتين يؤدي كسر رابطتين كربون ـ كربون فيه إلى تحويله إلى مركب مفتوح السلسلة، (جـ) [1.2.2] لأن عدد ذرات الكربون بين رأسي الجسر (ذرات الكربون المشتركة) هو ذرتان (C-2 و C-3) وذرتان (C-5 و C-6) وذرة واحدة (C-7).



ثلاثي حلقي [$0،1،2،2^{2،6}$] الهبتان
نورتريسكلين



ثنائي حلقي [2،2،2] أوكتا-2-ئن

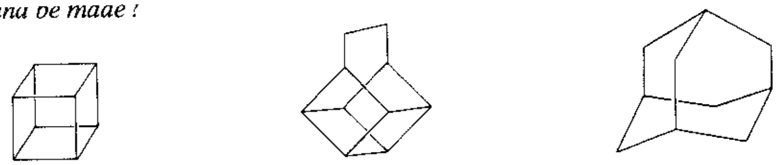


ثنائي حلقي [1،2،2] الهبتان

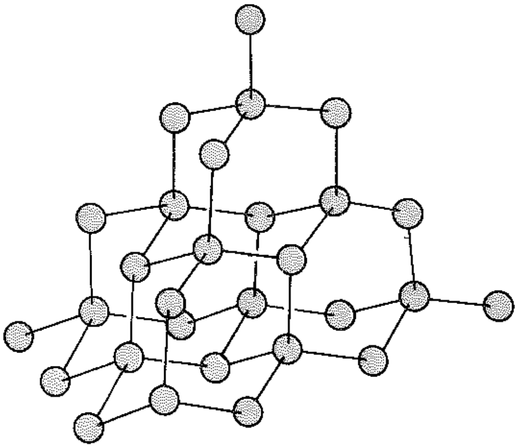
لقد حضرت المركبات متعددة الحلقات في مختلف الأشكال الغريبة والمثيرة، وقد أظهرت خواصها أوجهاً غير متوقعة للكيمياء العضوية. وقد كان التحدي دوماً هو الدافع الخفي المحرك لهذا النوع من الأبحاث، حيث كان السؤال

دوماً هو هل يمكن تحضير مركب كهذا؟

compound be made ?



إن المنظومة المتعددة الأليفاتية للحلقات الأكثر إثارة هي الماس diamond الذي هو بالطبع ليس هيدروكربوناً بل أحد الأشكال المتآصلة allotropic لعنصر الكربون.



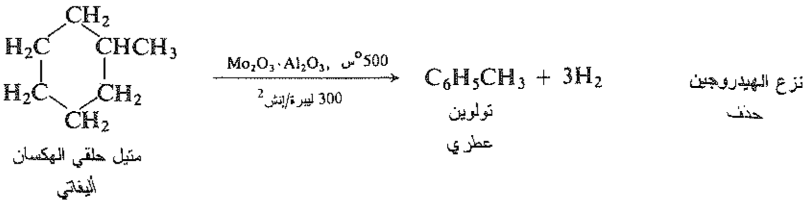
الماس diamond

ترتبط كل ذرة كربون في الماس إلى أربع ذرات أخرى بروابط رباعية tetrahedral طولها مثل طول الروابط الأحادية 1.54 Å (لاحظ شكل الكرسي لحلقي الهكسان، الفقرة 11.13). وقد كتبت مجلة ساينس (العلم) عند اختيار الماس جزيء عام 1990: إن تشكيلة خواصه مثل مظهره مذهلة ومبهرة للأنظار. الماس هو أقسى مادة معروفة. وهو خامل تجاه التآكل الكيميائي ويمكنه مقاومة قوى الضغط والإشعاع. وهو يوصل الحرارة أفضل من أي مادة أخرى، وله مقاومة كهربائية عالية جداً، كما أنه شفاف تجاه الضوء المرئي وأشعة X والأشعة فوق البنفسجية، وهو أكثر شفافية تجاه الضوء الأحمر. وبفضل هذه الخواص يعد الماس متفوقاً على جميع المواد الأخرى. إن محاولات اصطناع الماس على هيئة بلورات أو أفلام رقيقة في عام 1990 أحيت الأمل في إمكانية الاستفادة من خواصه الممتازة في مجالات تتراوح من أنصاف النواقل إلى الآلات المقاومة للتآكل وسطوح التحميل غير المزلقة.

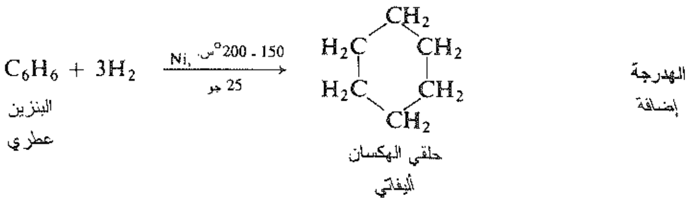
3.13 المصدر الصناعي Industrial source

ذكرنا سابقاً (الفقرة 13.3) أن البترول من مناطق معينة (وبخاصة كاليفورنيا) غني بحلقي الألكانات التي تعرف في الصناعة البترولية باسم النافتينات naphthenes. نذكر من بينها حلقي الهكسان ومتيل حلقي الهكسان ومتيل حلقي البنتان و 1،2-ثنائي متيل حلقي البنتان.

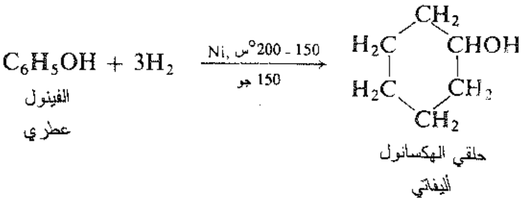
يتحول حلقي الألكانات هذا بالإصلاح الحفزي catalytic reforming إلى هيدروكربونات عطرية. هكذا فإنها تعد أحد المصادر الرئيسة لهذه المركبات المهمة (الفقرة 5.16). وفي هذا التفاعل يحصل حذف لهيدروجين من الجزيء، كما في المثال الآتي:



بما أن حذف الهيدروجين من المركبات الحلقية الأليفاتية يعطي مركبات عطرية، فإن إضافة الهيدروجين إلى المركبات العطرية تعطي مركبات حلقية أليفاتية، وبخاصة، مشتقات حلقي الهكسان، وفيما يلي مثال مهم على هذا التفاعل وهو هدرجة البنزين، التي تعطي حلقي هكسان نقي.



وكما هو متوقع فإن هدرجة مركبات البنزين المستبدلة تعطي حلقي الهكسانات المستبدلة، كما في المثال التالي:

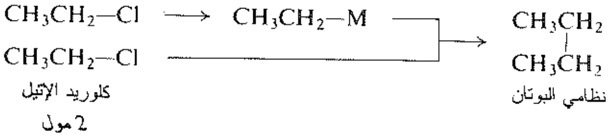


ويمكن اصطناع العديد من المركبات الحلقية الحاوية على حلقات سداسية انطلاقاً من الهكسانول.

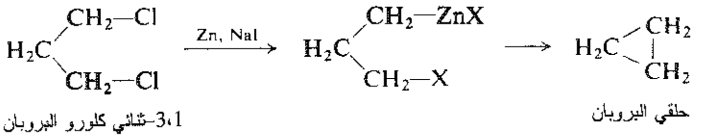
4.13 التحضير Preparation

يجري تحضير المركبات الأليفاتية الحلقية من مركبات أليفاتية أخرى، على مرحلتين: (أ) تحويل مركب أو بعض المركبات مفتوحة السلسلة إلى مركب يحتوي على حلقة بعملية يطلق عليها اسم التحلّق cyclization، (ب) تحويل المركب الحلقي المتكون بالطريقة السابقة إلى المركب الذي نرغبه، ونذكر مثالاً على ذلك تحويل الكحول الحلقي إلى هاليد ألكيلي حلقي، أو تحويل ألكن حلقي إلى ألكان حلقي.

وغالباً ما يجري اصطناع المركبات الحلقية بتطبيق طريقة معيارية standard في التحضير تقوم على أساس إغلاق الحلقة. فقد رأينا، مثلاً، (الفقرة 17.3)، أن الزمرتين الألكيليتين في الهاليدين الألكيليين يمكنهما الازدواج وذلك عبر تحويل أحد هاليدي الألكيل إلى مركب عضوي معدني (ليثيوم ثنائي ألكيل النحاس):



وقد طبقت الطريقة نفسها على ثنائي الهاليد، بحيث يحصل الازدواج بين زمرتين ألكيليتين تعدان جزءاً من الجزيء نفسه.



يقوم الزنك في هذه الحالة بدور جيد. وعلى الرغم من أن هذه الطريقة الخاصة تعمل جيداً في حالة تحضير حلقي البروبان فقط، فإنها توضح تقنية مهمة: وهي أن إنجاز التفاعل الجزيئي البيني الاعتيادي intermolecular يمكن تحقيقه ضمن الجزيء نفسه وفي شروط مماثلة بتفاعل يطلق عليه اسم التفاعل الداخلي الجزيء intramolecular وسنرى أن هذا التفاعل يتضمن ربط نهايتي الجزيء ثنائي الوظيفة مع بعضهما.

يمكن تحضير الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية من مركبات حلقية أخرى (الهاليدات أو الكحولات مثلاً) تماماً بالطرائق نفسها التي استعملت في تحضير الهيدروكربونات مفتوحة السلسلة من مركبات أخرى مفتوحة السلسلة. وبما أننا سنتعامل مع جزيئات حلقية فسيكون هناك أحياناً ملامح كيمياء - فراغية خاصة تحكم هذه التفاعلات. وسننظر في أحد هذه التفاعلات في الفقرة 15.13، بعد أن نتعلم شيئاً ما عن التماكب الفراغي للمركبات الحلقية.

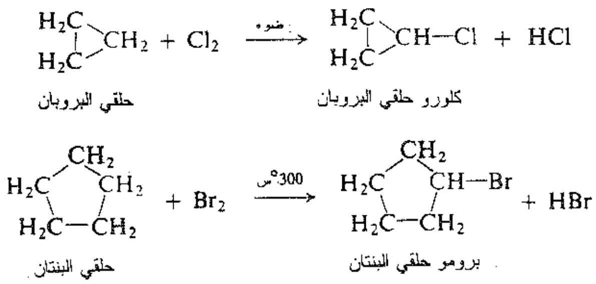
> **مسألة 1.13** كيف يمكنك انطلاقاً من حلقي الهكسانول (الفقرة 3.13) تحضير: (أ) حلقي الهكسن، (ب) 3-برومو حلقي الهكسن، (جـ) 1،3-حلقي الهكساديئن.

إن الطريق الأكثر أهمية إلى الحلقات ذات الحجوم المختلفة يكون عبر صف مهم من التفاعلات يطلق عليها اسم تفاعلات الإضافة الحلقية، وهي تفاعلات تنضم فيها الجزيئات إلى بعضها لتشكيل الحلقات.وسنرى أمثلة كثيرة على الإضافة الحلقية (الفقرات 16.13 - 17.13، 8.27 و 9.28).

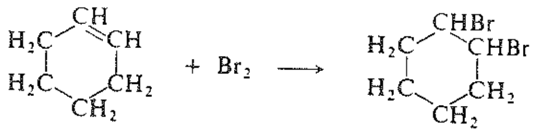
5.13 التفاعلات Reactions

تقوم الهيدروكربونات الأليفاتية الحلقية، عدا بعض الاستثناءات المهمة والمثيرة، بالتفاعلات نفسها التي تقوم بها مضاهياتها analogs المفتوحة السلسلة.

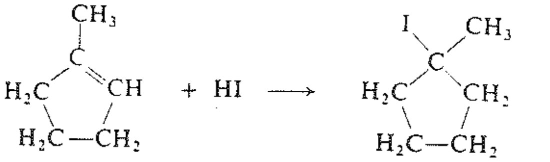
فحلقي الألكانات تقوم، بصورة رئيسة، بالاستبدال الجذري الحر (قارن، الفقرة 19.3). وفيما يلي مثال على ذلك:



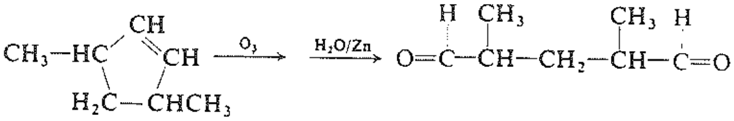
أما حلقي الألكنات فتقوم، بصورة رئيسة، بتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية والجذرية الحرة كليهما (قارن، الفقرة 2.9)، وهي مثل الألكنات الأخرى تقوم بالتشطر والاستبدال الألليلي، ونذكر مثالاً على ذلك:



حلقي الهكسان — 2،1-ثنائي برومو حلقي الهكسان



1-متيل حلقي البنتن — 1-يودو-1-متيل حلقي البنتان



5،3-ثنائي متيل حلقي البنتن — ثنائي ألدهيد

وبالطريقة نفسها، تقوم الهاليدات والكحولات والإيترات الأليفاتية الحلقية بتفاعلات يمكننا توقعها وهي الاستبدال والحذف والأكسدة والتشطر.

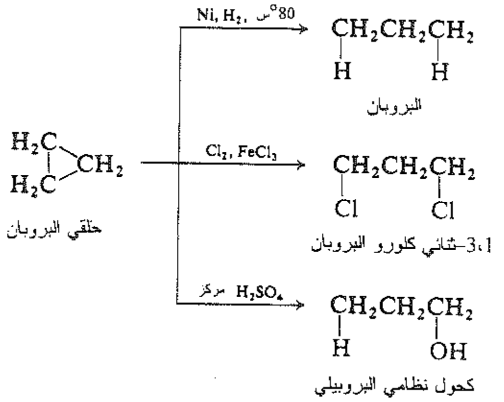
يبدي الألكانان الحلقيان الأصغر وهما حلقي البروبان وحلقي البوتان خواص كيميائية معينة تختلف كلية عن خواص أقرانهما من هذه الطائفة من المركبات. إن بعض هذه الخواص الاستثنائية ذات نمط خاص ويمكن، كما سنرى، فهمها بطريقة عامة.

إن كيمياء المركبات ثنائية الحلقة ذات أهمية مشهودة، وتعد أحد أكثر مجالات الكيمياء العضوية المدروسة بعناية وتركيز شديدين.

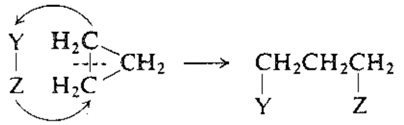
6.13 تفاعلات المركبات صغيرة الحلقة. حلقي البروبان وحلقي البوتان

Reactions of small-ring compounds. Cyclopropane and cyclobutane

زيادة على تفاعلات الاستبدال الجذري الحر المميزة لحلقي الألكانات والألكنات عموماً، فإن حلقي البروبان وحلقي البوتان تقوم بتفاعلات إضافة معينة. وتفاعلات الإضافة هذه تحطم المنظومات الحلقية لكل من حلقي البروبان وحلقي البوتان معطية منتجات مفتوحة السلسلة. وفيما يلي مثال على ذلك:



وفي كل من هذه التفاعلات تنكسر الرابطة كربون ـ كربون، وتظهر ذرتا الكاشف عند نهايتي سلسلة البروبان.



وعموماً، فإن حلقي البروبان يستجيب لتفاعل الإضافة بسرعة أقل من البروبيلين، فكلورته، مثلاً، تتطلب حمض لويس بوصفه حفازاً يجعل جزيء الكلور قطبياً (قارن، الفقرة 11.15). أما التفاعل مع حمض الكبريت والحموض المائية البروتونية الأخرى فيجري بسرعة أكبر مما هي في الألكن. وأما تفاعله مع البروم بوجود $FeBr_3$ فمستغرب ويعطي مزيجاً من برومو البروبانات.

لايخضع حلقي البوتان لمعظم تفاعلات فتح الحلقة المميزة لحلقي البروبان، ويتهدرج فقط في شروط أقسى من الشروط المطلوبة بالنسبة لحلقي البروبان. وهكذا فإن حلقي البوتان يستجيب للإضافة بسرعة أقل من حلقي البروبان، ومع بعض الاستثناءات فإن سرعة تفاعل الإضافة أقل مما هي عليه في الألكن. والشيء المهم هو أن حلقي الألكانات لا تخضع لتفاعلات الإضافة مطلقاً.

7.13 نظرية باير في الإجهاد Baeyer strain theory

في عام 1885 اقترح أدولف فون باير من جامعة ميونيخ نظرية لتعليل نواح معينة من كيمياء المركبات الحلقية. وقد قُبل عموماً، في الوقت الحاضر، من نظريته الجزء الذي يتعامل مع ميل حلقي البروبان وحلقي البوتان نحو فتح الحلقة، وإن كانت هذه النظرية يعبر عنها اليوم بلغة أكثر حداثة. أما الأجزاء الأخرى من نظريته فقد ظهر أنها تقوم على افتراضات خاطئة.

كان نقاش باير يتركز جوهرياً على ما يلي، عندما يرتبط الكربون إلى أربع ذرات أخرى، فإن الزاوية بين أي رابطتين هي زاوية هرم رباعي الوجوه 109.5°. غير أن حلقة حلقي البروبان مثلث تساوي كل زاوية فيه 60°، وحلقة حلقي البوتان مربع تساوي كل زاوية فيه 90°. لذلك لا يمكن في حلقي البروبان وحلقي البوتان لأي زوجين من الروابط عند كل ذرة كربون أن يصنعا زاوية هرم رباعي الوجوه، بل يجب أن تنضغط الزاوية إلى 60° أو 90° للتلاؤم وهندسة الحلقة.

تسبب انحرافات زوايا الربط هذه عن القيمة النظامية لزوايا رباعي الوجوه إجهاداً للجزيئات، مما يجعلها أقل استقراراً مقارنة مع الجزيئات التي تكون زوايا الربط فيها زوايا رباعي وجوه. يقوم حلقي البروبان وحلقي البوتان بتفاعلات فتح الحلقة التي تحرره من الإجهاد معطية مركبات مفتوحة الحلقة أكثر استقراراً. وحيث أن انحراف زوايا الربط في حلقي البروبان ($109.5° - 60° = 49.5°$) أكبر مما هو في حلقي البوتان ($109.5° - 90° = 19.5°$)، فإن حلقي البروبان أكثر إجهاداً، وأكثر عدم استقرار وأكثر ميلاً لتفاعلات فتح الحلقة من حلقي البوتان.

تساوي زوايا المخمس النظامي 108°، هي قريبة جداً في قيمتها من زاوية رباعي الوجوه 109.5°، وبالتالي فإن حلقي البنتان يجب أن يكون، فعلاً، متحرراً من الإجهاد الزاوي. أما زوايا المسدس النظامي فتساوي 120° وهي أكبر نوعاً ما من زاوية رباعي الوجوه، ولذلك فقد اقترح باير (خطأً) وجود مقدار معين من الإجهاد في حلقي الهكسان. وقد اقترح أكثر من ذلك (خطأً) أنه عند الانتقال إلى حلقي الهبتان وحلقي الأوكتان.... إلخ، فإن انحراف زوايا الربط عن القيمة 109.5° سيزداد تدريجياً، وبالتالي فإن الجزيئات ستصبح أكثر إجهاداً.

وهكذا فقد اعتبر باير أن الحلقات الأصغر من حلقي البنتان أو حلقي الهكسان أو الأكبر منهما غير مستقرة، وبسبب عدم الاستقرار هذا فإن الحلقات الثلاثية والرباعية تقوم بتفاعلات فتح الحلقة. وبسبب عدم الاستقرار هذا فإن هناك صعوبة كبيرة تعترض اصطناع الحلقات الأكبر. كيف يمكن لنظرية باير أن تتفق مع الحقائق؟

8.13 حرارات الاحتراق والاستقرارات النسبية لحلقي الألكانات

Heats of combustion and relative stabilities of the cycloalkanes

لنتذكر حراراة الاحتراق (الفقرة 6.2) وهي كمية الحرارة المنتشرة من حرق 1 مول من المركب إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء. وبصورة مشابهة حرارات الهدرجة (الفقرتان 4.9 و 18.11). تستطيع حراراة الاحتراق إعطاءنا معلومات قيمة عن الاستقرارات المسببة للمركبات العضوية. دعنا نرى ما إذا كانت حرارات احتراق حلقي الألكانات المختلفة تدعم نظرية باير في كون الحلقات الأصغر من حلقي البنتان وحلقي الهكسان أو الأكبر منها غير مستقرة.

أظهر تفحص المعطيات المتعلقة بعدد كبير جداً من المركبات أن حرارة احتراق أي هيدروكربون أليفاتي تتفق إلى درجة كبيرة مع القيم المحسوبة على اساس افتراض مساهمة مميزة معينة من كل وحدة بنيوية. تسهم في الألكانات مفتوحة السلسلة زمرة الميتيلين $-CH_2-$ بقيمة قريبة جداً من 157.4 كيلو حريرة/مول في حرارة الاحتراق. ويتضمن الجدول 2.13 حرارة الاحتراق المقاسة لبعض حلقي الألكانات.

الجدول 2.13 : حرارة احتراق حلقي الألكانات

حجم الحلقة	حرارة الاحتراق لكل CH_2، كيلو حريرة/مول	حجم الحلقة	حرارة الاحتراق لكل CH_2، كيلو حريرة/مول
3	166.6	10	158.6
4	164.0	11	158.4
5	158.7	12	157.6
6	157.4	13	157.8
7	158.3	14	157.4
8	158.6	15	157.5
9	158.8	17	157.2
الألكان مفتوح السلسلة 157.4			

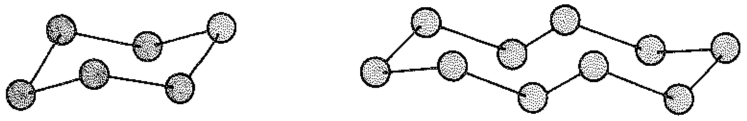
نلاحظ أنه في حالة حلقي البروبان تكون حرارة الاحتراق لكل زمرة $-CH_2-$ أعلى مما هي في الألكان مفتوح السلسلة (157.4 كيلو حريرة) بمقدار 9 كيلو حريرة، وتكون في حلقي البوتان أعلى مما هي في الألكان مفتوح السلسلة بمقدار 7 كيلو حريرة. ومهما كان المركب الذي يحترق فإن الزمرة $-CH_2-$ تعطي المنتجات نفسها وهي ثنائي أكسيد الكربون والماء.

$$-CH_2- + {}^3/_2\, O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + \text{حرارة}$$

إذا أطلق حلقي البروبان وحلقي البوتان من أجل كل زمرة $-CH_2-$ طاقة أكبر مما هي بالنسبة للمركب مفتوح السلسلة، فهذا يعني أنهما يحويان طاقة أكبر من أجل كل زمرة $-CH_2-$. وتوافقاً مع نظرية الإجهاد الزاوي لباير فإن حلقي البروبان وحلقي البوتان أقل استقراراً من المركبات مفتوحة السلسلة؛ ومن المعقول أن نفترض أن ميلها للقيام بتفاعلات فتح الحلقة يتعلق بعدم استقرارها.

وطبقاً لنظرية باير، فإن الحلقات الأكبر من حلقي البنتان وحلقي الهكسان يجب أن تكون غير مستقرة أيضاً، وبالتالي يجب أن يكون لها حرارات احتراق عالية؛ وفضلاً عن ذلك فإن الاستقرار النسبي ومعه حرارة الاحتراق يجب أن يزدادا بازدياد حجم الحلقة. غير أننا نرى من الجدول 2.13 أن الأمر هو خلاف ذلك تماماً، إذ لا تنحرف قيمة حرارة الاحتراق لكل $-CH_2-$ بالنسبة للحلقات الأكبر من أربع ذرات كربونية كثيراً عن قيمتها في الألكانات مفتوحة السلسلة والمساوية 157.4 كيلو حريرة. حقاً إن أحد أكبر الابتعادات يصادف في المركب الأكثر استقراراً وفق نظرية باير وهو حلقي البنتان إذ تبلغ قيمة حرارة الاحتراق 1.3 كيلو حريرة لكل زمرة $-CH_2-$ وهذا يعني أنها تساوي 6.5 كيلو حريرة للجزيء الواحد. أما الحلقات التي تحتوي على ذرات كربون تتراوح من سبع إلى إحدى عشرة ذرة فلها القيمة نفسها التي لحلقي البنتان، وعندما نصل إلى حلقات عدد ذرات الكربون فيها اثنتا عشرة أو أكثر تصبح حرارات الاحتراق لا تختلف عن قيمها بالنسبة للألكانات مفتوحة السلسلة. وخلافاً لنظرية باير فإنه لا توجد أي حلقة أقل استقراراً من المركبات مفتوحة السلسلة. وأن الحلقات الأكبر تكون متحررة كلياً من الإجهاد. وفضلاً عن ذلك، فإنه طالما اصطنعت هذه الحلقات، فهذا يدل على أن لحلقي الألكانات الكبيرة الحجم ميلاً ضئيلاً للخضوع لتفاعلات فتح الحلقة التي يتميز بها حلقي البروبان وحلقي البوتان.

ما هو الخطأ في نظرية باير الذي يؤدي إلى عدم إمكان تطبيقها على حلقات يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن أربع؟ الجواب ببساطة هو أن الزوايا التي استعملها باير لكل حلقة اعتمدت على افتراضه أن الحلقات مستوية. فزوايا المسدس النظامي، مثلاً، هي 120°، أما الزوايا في المعشّر النظامي فهي 144°. ولكن حلقة حلقي الهكسان ليست مسدساً نظامياً وحلقة حلقي الديكان ليست معشراً نظامياً. فالحلقات ليست مستوية ولكن متجعدة puckered (انظر الشكل 1.13) بحيث تصبح كل زاوية رابطية فيها مساوية 109.5°.

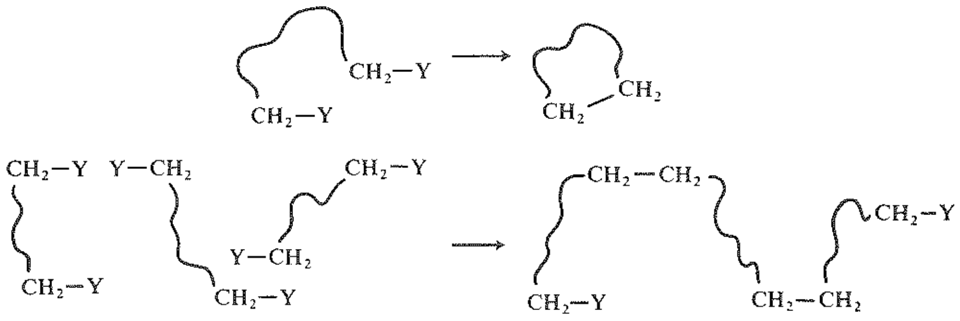


(ب) (أ)

الشكل 1.13 : حلقات متجعدة. (أ) حلقي الهكسان، (ب) حلقي الديكان

يجب أن تكون الحلقة الثلاثية مستوية، إذ أن ثلاث نقاط (ثلاث نوى كربونية) تعين مستوياً. ولكن الحلقة الرباعية ليست بحاجة لأن تكون مستوية، علماً أن التجعد يزيد الإجهاد الزاوي فيها. وكذلك الحلقة الخماسية ليست بحاجة لأن تكون مستوية، غير أن الترتيب المستوي يسمح في أن يكون لزوايا الربط قيمة زاوية رباعي الوجوه تقريباً وتكون جميع الحلقات الأكبر منها متجعدة. (سنرى فعلاً أن حلقي البوتان وحلقي البنتان متجعدان أيضاً، ولكن يحدث ذلك بالرغم من ازدياد الإجهاد الزاوي).

إذا كانت الحلقات الكبيرة مستقرة، فلماذا كان من الصعب اصطناعها؟ وهنا نواجه الافتراض الثاني الخاطئ لباير. لا تعني حقيقة كون المركب صعب الاصطناع بالضرورة أنه غير مستقر. إن إغلاق الحلقة يتطلب اقتراب نهايتي السلسلة من بعضهما بصورة كافية تسمح بتشكل الرابطة. وكلما كانت الحلقة المرغوب اصطناعها أكبر، كانت السلسلة التي يجب أن تتشكل فها الحلقة أطول، فيقل بالتالي احتمال اقتراب نهايتي السلسلة من بعضهما. يحتمل في مثل هذه الشروط التقاء نهايتي سلسلة ما مع نهاية سلسلة أخرى مما يؤدي إلى منتج مختلف كلياً (انظر الشكل 2.13).



الشكل 2.13 : انغلاق الحلقة (في الأعلى) المقابل لإطالة السلسلة (في الأسفل)

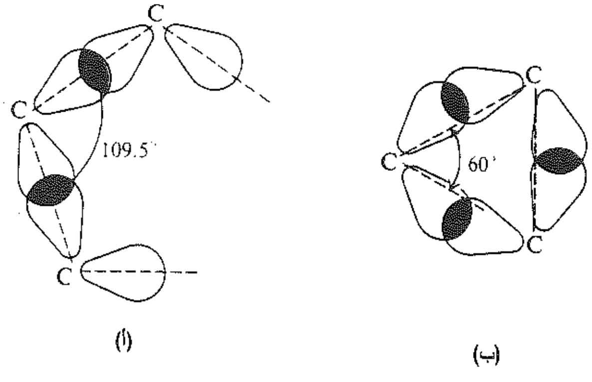
لقد أولت الطرائق التي استعملت بنجاح في اصطناع الحلقات الأكبر هذه الحقيقة اهتماماً بالغاً. فالتفاعلات تجري في محاليل عالية التمديد، حيث يكون التقاء سلسلتين مختلفتين أمراً غير محتمل. وضمن هذه الشروط يكون تفاعل انغلاق الحلقة، على الرغم من بطئه، هو التفاعل الرئيس. إن الحلقات الخماسية والسداسية أكثر الحلقات مصادفة في الكيمياء العضوية لأنها كبيرة كفاية لتكون متحررة من الإجهاد الزاوي، وصغيرة كفاية ليكون انغلاقها محتملاً.

9.13 الصورة المدارية للإجهاد الزاوي Orbital picture of angle strain

ماذا يعني الإجهاد الزاوي وفق باير من وجهة نظر الصورة الحديثة للرابطة التشاركية؟

رأينا سابقاً (الفقرة 8.1) أنه لتشكيل رابطة يجب أن تتوضع ذرتان بحيث يتراكب مدار ما من إحداهما مع مدار ما من الأخرى. فمن أجل شفع من الذرات، كلما كان تراكب المدارات الذرية أعظمياً كانت الرابطة المتشكلة أقوى. وعندما يكون الكربون مرتبطاً مع أربع ذرات أخرى، تتجه المدارات الرابطة (المدارات sp^3) لهذه الذرات نحو زوايا هرم رباعي الوجوه، بحيث تكون الزاوية بين أي زوجين من المدارات 109.5°. يتضمن تشكيل رابطة مع ذرة كربون أخرى تراكب أحد المدارات sp^3 مع مدار sp^3 مشابه من ذرة الكربون الأخرى. ويكون هذا التراكب فعالاً، وبالتالي تكون الرابطة أقوى عندما تتوضع الذرتان، بحيث أن مداراً sp^3 من كل ذرة يتجه باتجاه ذرة الكربون الأخرى. وهذا يعني أنه عندما يرتبط الكربون إلى ذرتي كربون أخريين فإن زاوية الربط C–C–C يجب أن تكون 109.5°.

غير أنه في حلقي البروبان، لا يمكن أن تكون زاوية الربط 109.5°، بل يجب أن تكون 60°. ونتيجة لذلك، لا يمكن أن تكون ذرات الكربون متوضعة بصورة تسمح للمدارات sp^3 بالتوجه أحدها نحو الآخر (انظر الشكل 3.13). يكون التراكب في هذه الحالة أقل، وتكون الرابطة بالتالي أضعف من الرابطة كربون ـ كربون العادية.



الشكل 3.13 : الإجهاد الزاوي.
(أ) التراكب الأعظمي مسموح في المركبات مفتوحة السلسلة أو ذات الحلقات الكبيرة. (ب) تراكب ضئيل في حلقة حلقي البروبان. مدارات مائلة تملك نسبة أكبر من خاصية المدار *p*.

يحدث النقصان في استقرار المركب الحلقي والذي يعزى إلى الإجهاد الزاوي بسبب التراكب الضئيل للمدارات الذرية عند تشكيل الروابط كربون ـ كربون.

اقترح سي. آ. كولسن و و. آ. موفيت من جامعة أوكسفورد استناداً إلى حسابات ميكانيك الكم مدارات مائلة بين ذرات كربون حلقات حلقي البروبان. وقد دُعّمت هذه الفكرة بخرائط الكثافة الالكترونية التي جرى وضعها بناء على دراسات استعملت فيها أشعة X. يستعمل الكربون مدارات sp^2 في الروابط كربون ـ هيدروجين (التي هي قصيرة وقوية) ومدارات ذات صفة أكبر من p (sp^4 أو sp^5) في الروابط كربون ـ كربون. يبدو أن تلك الصفة الكبيرة من المدار p التي تتصف بها هذه الروابط وطريقة توضعها (بمعظمها خارج الحلقة)، هي المسؤولة عن معظم الكيمياء غير الاعتيادية لهذه الحلقات. تستطيع المدارات الرابطة كربون ـ كربون أن تتراكب مع مدارات الذرات المتجاورة؛ ويعد عدم التوضع الناتج مسؤولاً عن تأثيرات زمرة حلقي البروبيل بوصفها متبادلاً. توفر المدارات الرابطة كربون ـ كربون موضعاً لهجوم الحموض، وهو الخطوة الأولى من فتح الحلقة. (وتبدو حلقي البروبانات المبرتنة في طرفها edge-protonated أنها مركبات متوسطة في العديد من التفاعلات، التي لا تبدو ظاهرياً أنها تتضمن حلقات حلقي البروبان).

يعود السبب في تفاعلات فتح الحلقة إلى ضعف الروابط كربون ـ كربون، غير أن الطريقة التي تحدث بها تعكس الطبيعة غير الاعتيادية لهذه الروابط؛ وكل ذلك يعود إلى هندسة هذه الحلقات والإجهاد الزاوي.

10.13 العوامل المؤثرة في استقرار التهايؤات Factors affecting stability of conformations

يجب علينا لتحقيق دراسة أكثر عمقاً لكيمياء المركبات الحلقية أن نستعمل التحليل التهايؤي conformational analysis (الفقرة 20.4). ومن أجل التحضير لذلك دعنا نستعرض العوامل المعينة لاستقرار التهايؤ.

تميل أي ذرة لأن يكون لها زوايا ربط توافق زوايا مداراتها الرابطة. فالكربون ذو التهجين sp^3، مثلاً، له زوايا رباعي الوجوه (109.5°). ويكون أي انحراف عن زوايا الربط، النظامية، مترافقاً **بالإجهاد الزاوي angle strain** (الفقرات 8.13 ـ 9.13).

يميل أي زوجين من ذرات الكربون رباعية الوجوه المرتبطة بعضها إلى بعض لأن يكون لهما روابط مزيوح staggered. وهذا يعني أن أي قطعة من الجزيء مشابهة للإيتان، تميل إلى أن يكون لها تهايؤ مزيوح. وإن أي ابتعاد عن الترتيب المزيوح يترافق **بإجهاد لَيٍّ torsional strain** (الفقرة 3.3).

تستطيع أي ذرتين (أو زمرتين) غير مرتبطتين ببعضهما البعض أن تتآثرا interact بعدة طرائق، تعتمد على الحجم والقطبية، وطريقة اقترابهما من بعضهما. قد تكون هذه التآثرات المتبادلة غير الرابطية تدافعية أو تجاذبية، ولذلك قد تؤدي إلى عدم استقرار التهايؤ أو إلى استقراره.

إن الذرات (أو الزمر) غير المرتبطة، التي تقترب من بعضها إلى مسافات تساوي مجموع أقطار فاندرفالس الخاصة بها، تجذب بعضها إلى بعض. أما إذا اقتربت من بعضها أكثر من ذلك فإنها تدفع بعضها بعضاً. ومثل هذا التزاحم يترافق مع **إجهاد فاندرفالس van der Waals strain** (**الإجهاد الفراغي steric strain**) (الفقرات 19.1 و 5.3).

تأخذ الذرات (أو الزمر) غير المرتبطة المواضع التي تؤدي التآثرات ثنائي قطب ـ ثنائي قطب المفضلة: أي المواضع التي تنقص التدافعات ثنائي قطب ـ ثنائي قطب إلى الحد الأدنى، أو تزيد التجاذبات إلى الحد الأقصى. (ينتج التجاذب الأقوى، بخاصة، عن نوع خاص من التآثر ثنائي قطب ـ ثنائي قطب يدعى **الرابطة الهيدروجينية (hydrogen bond**

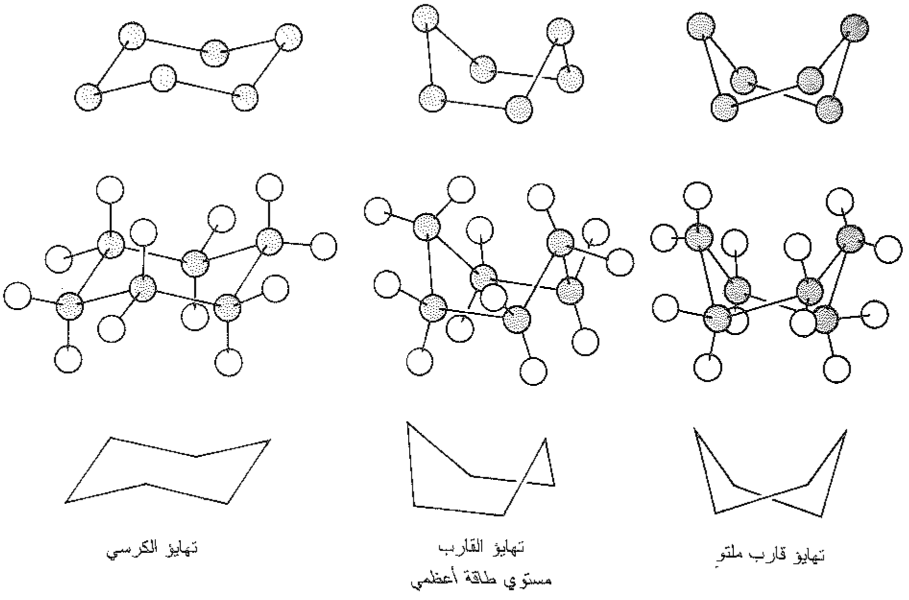
(الفقرات 19.1 و 2.7).

تعين جميع هذه العوامل التي تعمل معاً، أو يعاكس بعضها البعض الآخر، الاستقرار النهائي للتهايؤ. ولمعرفة ما هو التهايؤ الأكثر استقراراً لجزيء معين، علينا الأخذ في الحسبان جميع مجموعات المعايير الممكنة مثل زوايا الربط وزوايا الدوران وحتى أطوال الروابط، ثم نرى أي مجموعة يمكن أن تؤدي إلى محتوى الطاقة الأدنى. وأصبح إجراء مثل هذه الحسابات متاحاً باستعمال الحاسوب.

أظهرت كل من الحسابات والقياسات التجريبية أن النتيجة النهائية هي حل توفيقي compromise، وأن عدداً قليلاً من الجزيئات يملك تهايؤات مثالية أمكننا تعيينها والتعامل معها بسهولة. فمثلاً لا يوجد مركب كربون رباعي التكافؤ يملك زوايا رباعي وجوه متساوية عدا المركب الحاوي أربعة متبادلات متماثلة. فالجزيء يقبل قيمة معينة للإجهاد الزاوي تتوافق مع إجهاد فاندرفالس أو التآثر ثنائي قطب ـ ثنائي قطب. إن الزاوية ثنائية الوجه بين زمر المتيل في متهايئ نظامي البوتان (الفقرة 5.3) ليست 60°، ولكنها أكبر بالتأكيد. فالجزيء يسمح ببعض إجهاد اللّي لتخفيف إجهاد فاندرفالس بين زمرتي المتيل.

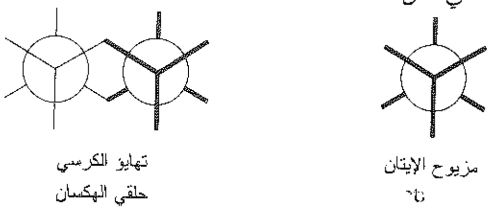
11.13 تهايؤات حلقي الألكانات Conformation of cycloalkanes

لنتأمل بإمعان أكبر مسألة الحلقات المتجعدة، مبتدئين بحلقي الهكسان. ولنركب نموذجاً للجزيء، ثم نتفحص التهايؤات المتحررة من الإجهاد الزاوي.

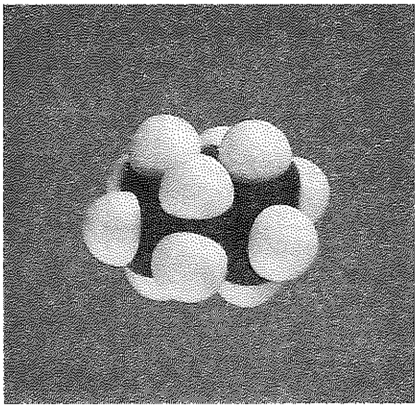


الشكل 4.13 : تهايؤات حلقي الهكسان المتحررة من الإجهاد الزاوي

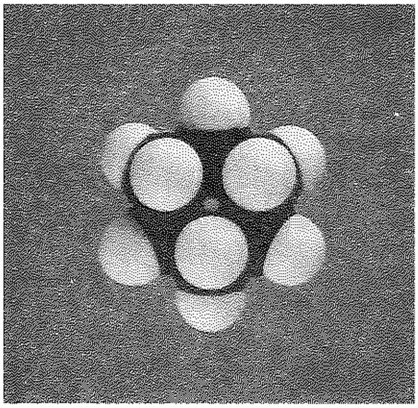
ننظر بداية في هيئة الكرسي chair form (الشكل 4.13). فإذا نظرنا على طول كل من الروابط كربون ـ كربون فإننا نجد أن الروابط مزاحة بصورة كاملة في كل الحالات:



وتهايؤ كهذا لا يكون متحرراً من الإجهاد الزاوي فحسب، بل من إجهاد اللي أيضاً، ويتوضع في نهاية صغرى للطاقة، ولذلك فهو مماكب تهايؤي. تعد هيئة الكرسي الأكثر استقراراً لحلقي الهكسان، وهو فعلاً التهايؤ الذي يأخذه أي مشتق من مشتقات حلقي الهكسان. (انظر الشكل 5.13).



(أ)



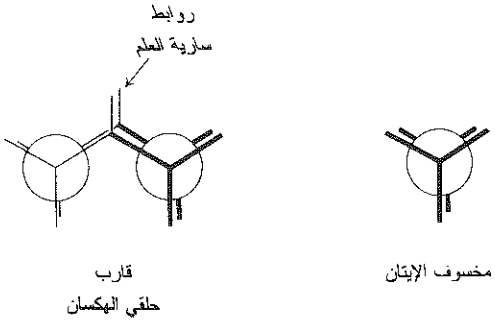
(ب)

الشكل 5.13 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي. نموذج حلقي الهكسان وفقاً لتهايؤ الكرسي. منظران.

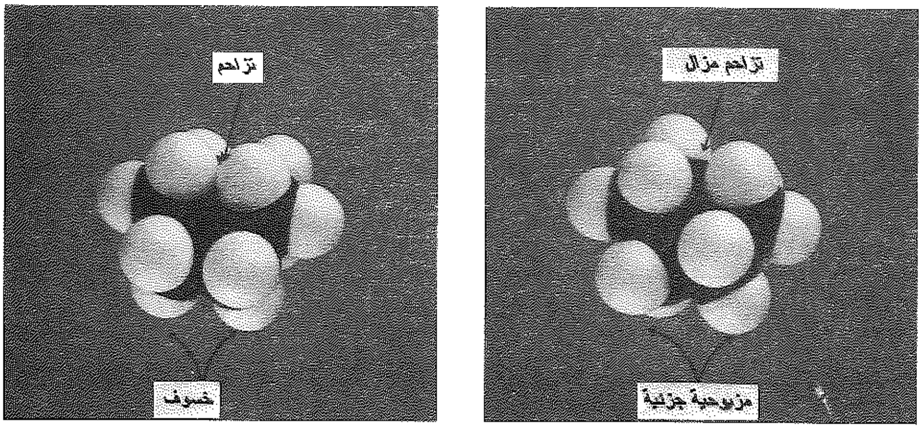
إن النموذج الحرشفي scale هو القادر فقط على أن يبين لنا كم هو رائع تهايؤ الكرسي لحلقي الهكسان، فهو متناظر متراصّ ومتحرر كلياً من الإجهاد الزاوي وإجهاد اللي وإجهاد فاندرفالس. وكل زاوية فيه هي زاوية رباعي الوجوه. يوجد حول كل رابطة كربون - كربون مزيوحة دقيقة، ولا يوجد تزاحم لذرات الهيدروجين. وفي الحقيقة فإن ذرات الهيدروجين القريبة جداً من بعضها تبدي قليلاً من تجاذب فاندرفالس لبعضها البعض. وللهيدروجينات المتوضعة عند ذرات الكربون المجاورة، وبعض الهيدروجينات عند ذرات الكربون المتناوبة، وهي الذرات الثلاث المواجهة لنا في (ب) والثلاث ذرات المقابلة في الجهة المعاكسة.

ينتج هذا الكمال المعماري، حتماً، من المصادفة السعيدة وهي أن زوايا الربط وأطوال الروابط والحجوم الذرية تحدث، بحيث تلبي تماماً المتطلبات الهندسية للحلقة السداسية. فكل شيء فيها متوافق. ومن المستغرب قليلاً أن نرى تهايؤات الكرسي في بنية الماس (نهاية الفقرة 2.13) أكثر صيغ الكربون استقراراً، وأقسى مادة معروفة. يمكن أن نستغرب قليلاً تشكل أكثر مواد البناء وفرة في العالم العضوي وهي D-الغلوكوز من تهايؤات كرسي مماثلة تحل فيها ذرة أكسجين محل زمرة ميتيلين.

لنأخذ الآن كرسي حلقي الهكسان ونضرب بخفة الطرف الأيسر للجزيء إلى الأعلى (الشكل 4.13) للحصول على تهايؤ القارب. وبصورة مشابهة لجميع التحولات سنقوم في هذا الفصل بإجراء دورانات حول الروابط الأحادية، إن ما نقوم به حقاً هو عمل تهايؤات. وهذا ليس ترتيباً يدعو للغبطة. فإذا نظرنا على طول أي من الرابطتين كربون ــ كربون فإننا نرى روابط مخسوفة تماماً.



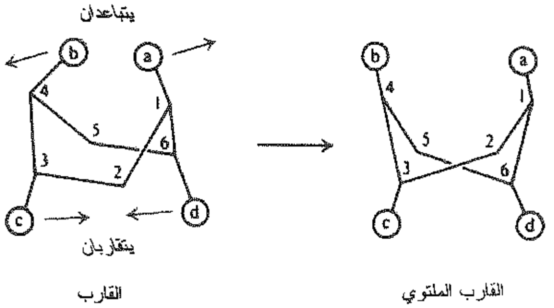
وهكذا فإننا نتوقع إجهادَ ليٍّ ملحوظاً، ويساوي ما هو عليه في جزيئين من الإيثان. إضافة إلى ذلك يوجد إجهاد فاندرفالس الذي يعود إلى التزاحم بين هيدروجينات سارية العلم flagpole التي تبتعد عن بعضها بمقدار 1.83 Å فقط وهي أقرب إلى بعضها من مجموع أقطار فاندرفالس التابعة لها (2.5 Å). إن تهايؤ القارب أقل استقراراً بمقدار كبير من تهايؤ الكرسي (القيمة المحسوبة 7.1 كيلو حريرة/مول). ويعتقد أن تهايؤ القارب لا يقع عند نهاية طاقية دنيا ما، ولكن عند نهاية طاقية عظمى، وهكذا فهو ليس تهايؤاً بل هو حالة انتقالية بين تهايؤين (انظر الشكل 6.13أ).



القارب (أ) — القارب الملتوي (ب)

الشكل 6.13 : حلقي الهكسان في تهايؤي القارب والقارب الملتوي. (أ) في تهايؤ القارب لا يوجد خسف للروابط فحسب، بل تزاحم الهيدروجينات العَلَمية. (ب) في تهايؤ القارب الملتوي تكون الروابط مزيوحة جزئياً، وتكون هيدروجينات سارية العلم متباعدة عن بعضها.

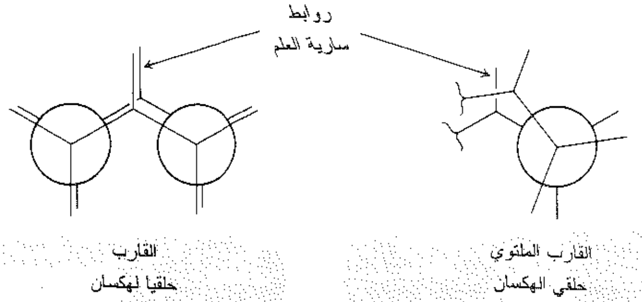
والآن ما هما المتهايئان الواقعان طاقياً على جانبي تهايؤ القارب؟ لنعرف هذا الأمر علينا أن نضع نموذج تهايؤ القارب بحيث يكون هيدروجين سارية العلم (H_a و H_b) متجهين إلى الأعلى ويشرفان على الحلقة في أسفلهما. نمسك C–2 و C–3 باليد اليمنى، و C–5 و C–6 باليد اليسرى، ثم نلوي الجزيء بحيث يتجه C–3 و C–6 نحو الأسفل، و C–2 و C–5 نحو الأعلى. وحالما نفعل ذلك نرى أن H_a و H_b يتحركان مبتعدين قطرياً.



حلقي الهكسان

ونرى تحت الحلقة زوجين من الهيدروجينات H_c و H_d (المرتبطين إلى C–3 و C–6 بالترتيب). يبدآن بالاقتراب من بعضهما. (إذا استمرت هذه الحركة فإننا نصل إلى تهايؤ قارب جديد يكون فيه H_c و H_d هيدروجيني سارية العلم). عندما تكون المسافة H_a–H_b مساوية المسافة H_c–H_d، نتوقف ونتفحص الجزيء. نكون بهذه العملية قد أنقصنا التآثر بين هيدروجينات سارية العلم إلى الحد الأدنى، وفي الوقت نفسه خففنا جزئياً إجهاد اللي لدى الروابط

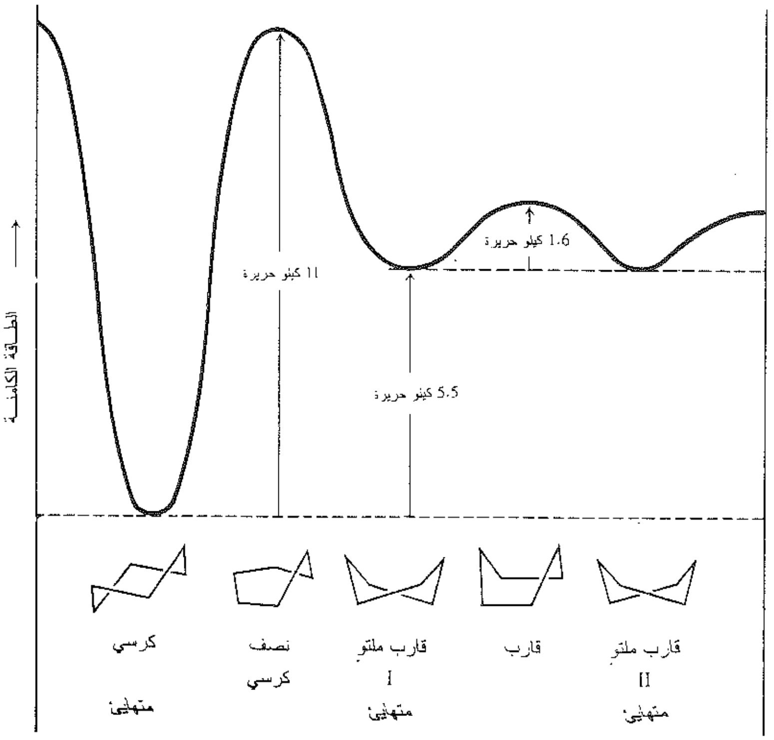
C(2)–C(3) و C(5)–C(6). (انظر الشكل 6.13ب).



إن هذا التشكيل الجديد هو هيئة القارب الملتوي twist-boat. وهو متهايئ يقع في نهاية طاقية صغرى تعلو تهايؤ الكرسي بمقدار 5.5 كيلو حريرة. ينفصل متهايئ القارب الملتوي عن متهايئ القارب الملتوي الأنانتيوميري بحاجز طاقي يساوي 1.6 كيلو حريرة، وفي قمة هذا الحاجز يقع متهايئ القارب.

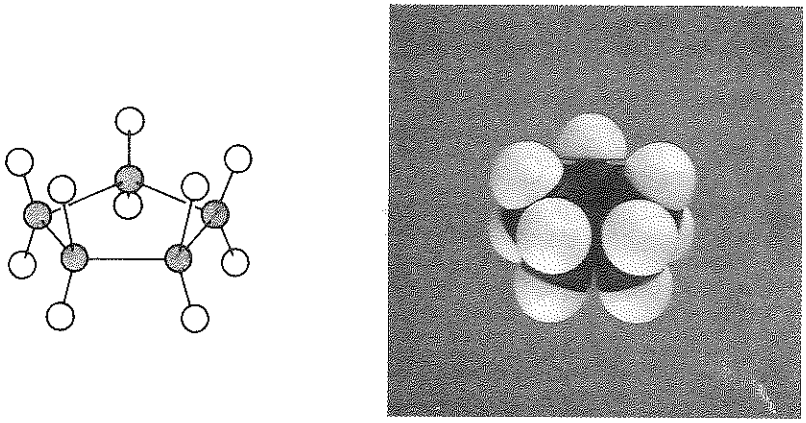
يتوضع ما بين هيئة الكرسي وهيئة القارب الملتوي أعلى حواجز الطاقة الذي يمثل تهايؤ الحالة الانتقالية (نصف الكرسي)، وهو بإجهاده الزاوي وإجهاد اللي يقع فوق هيئة الكرسي بمقدار 11 كيلو حريرة تقريباً.

وقد أوجز مجمل هذه العلاقات في الشكل 7.13. يحدث التوازن بين هيئتي الكرسي والقارب الملتوي، مع أفضلية باتجاه هيئة الكرسي الأكثر استقراراً، وتكون نسبة هيئة الكرسي إلى هيئة القارب الملتوي 10000 إلى 1 في درجة حرارة الغرفة.



الشكل 7.13 : علاقات الطاقة الكامنة بين تهايؤات حلقي الهكسان.

إذا كان حلقي الهكسان من الناحية التهايؤية النموذج الكامل لحلقي الألكانات، فإن حلقي البنتان المستوي (الشكل 8.13) يجب أن يكون بالتأكيد النموذج الأسوأ، حيث يوجد خسوف رابطي بين كل زوجين من ذرات الكربون، ولإزالة إجهاد اللي جزئياً، يأخذ حلقي البنتان تهايؤاً متجعداً قليلاً، حتى ولو كان ذلك على حساب الإجهاد الزاوي القليل. (انظر أيضاً المسألة 8، في نهاية الفصل).

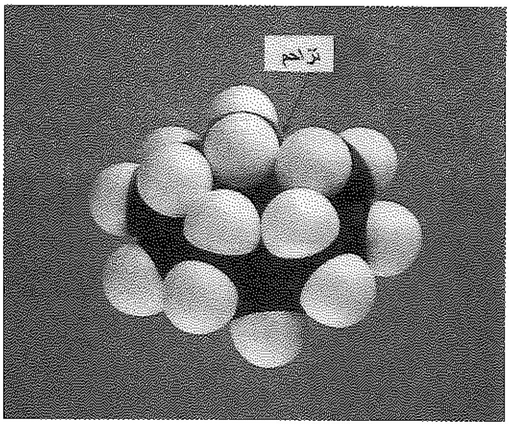


الشكل 8.13 : حلقي البنتان المستوي: إجهاد زاويّ أكثر. الجزيء متجعد فعلاً.

يوجد العديد من البراهين والأدلة التي تشير إلى أن حلقي البوتان ليس مستوياً، ولكنه يتغير سريعاً بين تهايؤين متكافئين مطويين قليلاً (الشكل 9.13). وهنا أيضاً يخف إجهاد اللي جزئياً على حساب الإجهاد الزاوي القليل.

الشكل 9.13 : حلقي البوتان: تغير سريع بين تهايؤين متكافئين غير مستويين (مطويين).

إن الحلقات التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها من سبع إلى اثنتي عشرة ذرة، أقل استقراراً أيضاً من حلقي الهكسان. وتخضع لإجهاد اللي والتزاحم فعلي بين الهيدروجينات داخل الحلقات (انظر الشكل 10.13). إن المنظومات الحلقية الكبيرة فقط مستقرة مثل حلقي الهكسان.

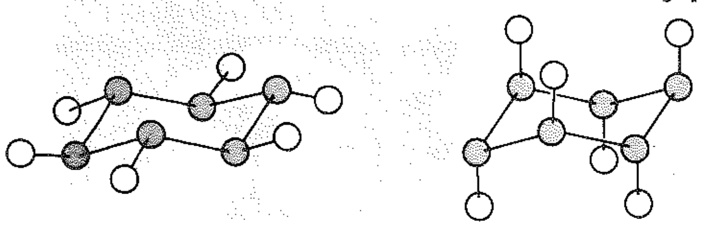


الشكل 10.13 : نموذج حلقي الديكان. الانزياح حول الروابط كربون ـ كربون يتحقق على حساب تزاحم الهيدروجينات داخل الحلقة.

12.13 الروابط الاستوائية والمحورية في حلقي الهكسان

Equatorial and axial bonds in cyclohexane

دعنا نعود إلى تهايؤ الكرسي لحلقي الهكسان (انظر الشكل 11.13) فعلى الرغم من أن حلقة حلقي الهكسان ليست مستوية، لكن يمكن القول إن ذرات الكربون واقعة بصورة تقريبية في مستو. فإذا نظرنا إلى الجزيء بهذه الطريقة فإننا نرى أن ذرات الهيدروجين تشغل نوعين من المواقع: تقع ستة هيدروجينات في المستوي، بينما تتوضع الهيدروجينات الستة الأخرى فوق المستوي وتحته.



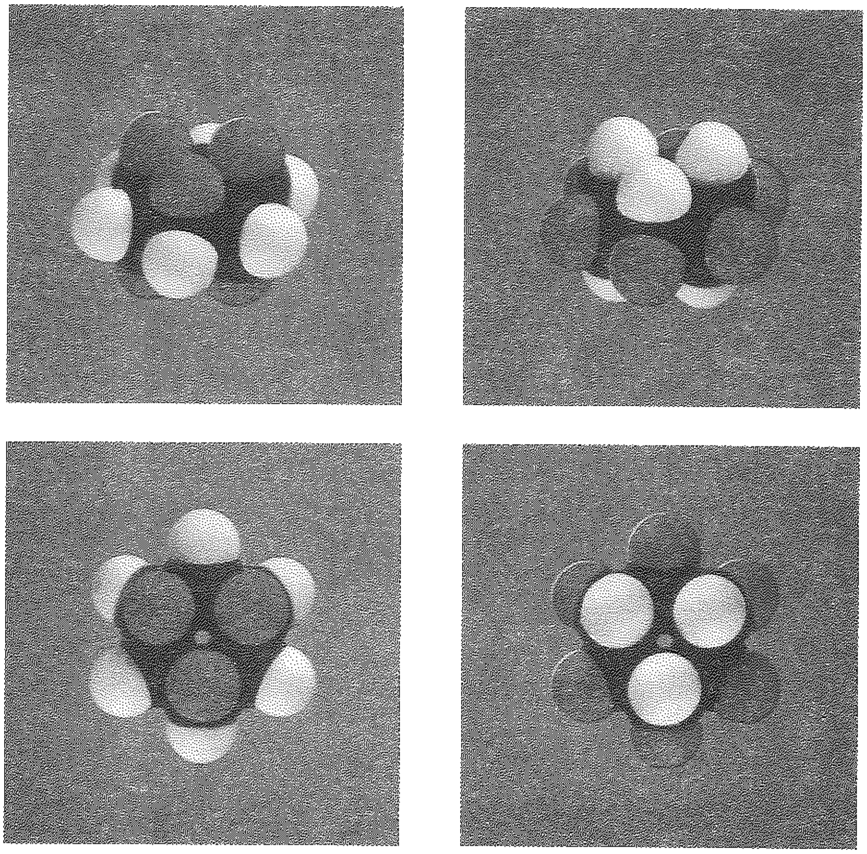
الشكل 11.13 : كرسي حلقي الهكسان: الروابط الاستوائية والمحورية.

تتوضع الروابط الحاملة للهيدروجينات الواقعة في مستوي الحلقة في حزام حول خط استواء equator الحلقة وتدعى **بالروابط الاستوائية**. أما الروابط الحاملة لذرات الهيدروجين الواقعة فوق المستوي وتحته فتتوضع على طول محاور معامدة للمستوي وتدعى **بالروابط المحورية**. في تهايؤ الكرسي يكون لدى كل ذرة كربون رابطة استوائية وأخرى محورية.

لا يكون حلقي الهكسان نفسه، حيث ترتبط ذرات الكربون فيه إلى ذرات هيدروجينية فقط، متحرراً من الإجهاد الزاوي وإجهاد اللي فحسب، بل متحرراً من إجهاد فاندرفالس أيضاً. (انظر الشكل 12.13). تتباعد الهيدروجينات الواقعة عند ذرات كربون متجاورة عن بعضها بالمسافة نفسها (2.3 Å) كما في مزيوح الإيتان ويتأثر بعضها ببعض تأثراً خفيفاً بقوى تجاذب فاندرفالس. نلاحظ أن الهيدروجينات المحورية الثلاثة على الجانب نفسه من الجزيء تكون متقاربة نوعاً ما، على الرغم من كونها مرتبطة إلى ذرات كربون متناوبة، غير أنه متى يحدث ذلك فإنها تتباعد عن بعضها بالمسافة المفضلة نفسها وهي (2.3 Å)، كما هي الحال مع الهيدروجينات الأخرى.

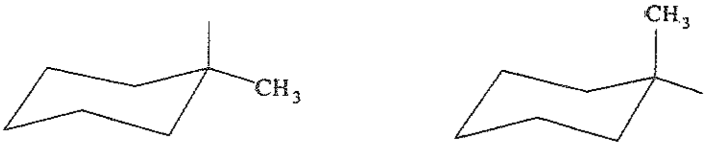
والآن إذا حلّت ذرة أو زمرة أكبر محل ذرة هيدروجين يحدث تزاحم. ويحدث التزاحم الأكثر شدة بين الذرات المحمولة على المدارات المحورية الثلاثة الواقعة على الجانب نفسه من الجزيء، ويدعى التآثر الناتج **بالتآثر 1،3-الثنائي المحوري 1,3-diaxial interaction**. يكون لأي ذرة أو زمرة، ما عدا الهيدروجين، فسحة أكبر عندما تكون في الوضع الاستوائي بالمقارنة مع فسحتها عندما تكون في الوضع المحوري.

دعنا نأخذ متيل حلقي الهكسان مثالاً بسيطاً على أهمية التآثرات المتبادلة-1،3. وعند تقديرنا للاستقراريات النسبية للتهايؤات المختلفة لهذا المركب، يجب علينا تركيز اهتمامنا على زمرة المتيل، حيث أنها المتبادل الأكبر على الحلقة، ولذلك فهي أكثر المتبادلات المؤدية إلى التزاحم. يوجد تهايؤا كرسي ممكنان (انظر الشكل 13.13) تشغل زمرة CH_3– في أحدهما موضعاً استوائياً، بينما تشغل CH_3– في الآخر موضعاً محورياً.



هيدروجينات استوائية	هيدروجينات محورية
(ب)	(أ)

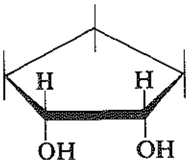
الشكل 12.13 : نماذج كرسي حلقي الهكسان. (أ) الهيدروجينات الاستوائية تظهر باللون الأبيض. (ب) الهيدروجينات المدارية تظهر باللون الأبيض.



CH_3– المحورية	CH_3– الاستوائية

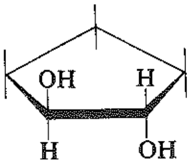
الشكل 13.13 : تهايؤا الكرسي لمتيل حلقي الهكسان

يظهر من الشكل 14.13 أن الهيدروجينين المحوريين (عند C–3 و C–5) يقتربان من CH_3– المحورية (عند C–1) اقتراباً أكبر من اقتراب أي هيدروجينات من CH_3– الاستوائية. ويمكن توقع أن يكون التهايؤ المداري أكثر استقراراً وذلك بمقدار 1.8 كيلو حريرة.



I

مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول



II

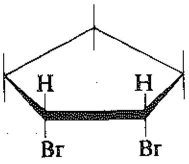
مفروق-2،1-حلقي البنتان ديول

لا يمكن أن يكون I و II متطابقين، ولذلك فهما متماكبان. وهما يختلفان عن بعضهما بالطريقة التي تتوجه فيها ذراتهما في الفراغ، ولذلك فهما مماكبان فراغيان. لا توجد أي قيمة للدوران حول الروابط يمكنها تحويل I إلى II، ولذلك فهما مماكبان غير تهايؤيين، بل هما مماكبان تشكيليان، لا يتحولان بعضهما إلى بعض إلا بكسر الروابط، ولذلك فهما قابلان للعزل. وأحدهما ليس خيالاً للآخر في المرآة، ولذلك فهما مماكبان فراغيان. ولهذا يجب أن يكون لهما خواص فيزيائية مختلفة، وهذه هي حقيقة الأمر بالنسبة لهذين الديولين. أُطلق على التشكيل I اسم التشكيل المقرون (*cis*) بينما أطلق على التشكيل II اسم التشكيل المفروق (*trans*) (قارن مع الألكنات المقرونة والمفروقة، الفقرة 6.8).

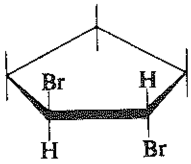
مسألة 3.13 لديك قارورتان مكتوب على كل منهما «2،1-حلقي البنتان ديول»، تحوي إحداهما مركباً نقطة انصهاره 30°س أما الأخرى فتحوي مركباً نقطة انصهاره 55°س، والمركبان كلاهما غير فعالين ضوئياً. كيف يمكنك أن تقرر دون أي لبس أي زجاجة منهما تحوي المماكب المقرون وأي زجاجة تحوي المماكب المفروق.

مسألة 4.13 (أ) ضع مخططاً لاصطناع المماكب الفراغي النقي مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول انطلاقاً من حلقي البنتانول. (ب) ضع مخططاً لاصطناع المماكب الفراغي النقي مفروق-2،1-حلقي البنتان ديول.

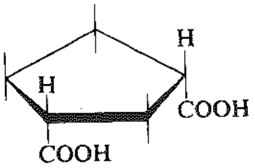
يجب أن يكون هذا النوع من التماكب الفراغي ممكناً أيضاً في مركبات أخرى غير الديولات، وحلقات أخرى غير حلقي البنتان. وفيما يلي أمثلة عن مماكبات جرى عزلها:



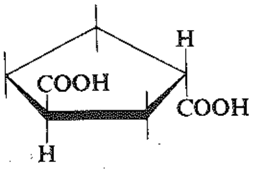
مقرون-2،1-ثنائي برومو حلقي البنتان



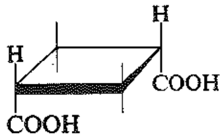
مفروق-2،1-ثنائي برومو حلقي البنتان



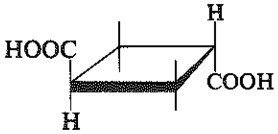
حمض مقرون-3،1-حلقي البنتان ثنائي كربوكسيليك



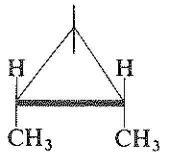
حمض مفروق-3،1-حلقي البنتان ثنائي كربوكسيليك



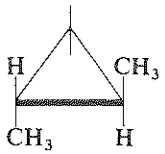
حمض مقرون-3،1-حلقي البوتان ثنائي كربوكسيليك



حمض مفروق-3،1-حلقي البوتان ثنائي كربوكسيليك

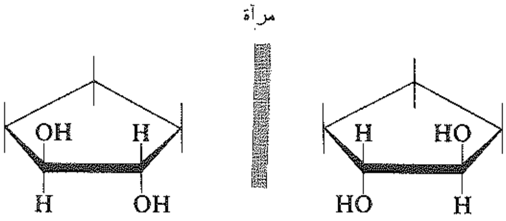


مقرون-2،1-ثنائي متيل حلقي البروبان



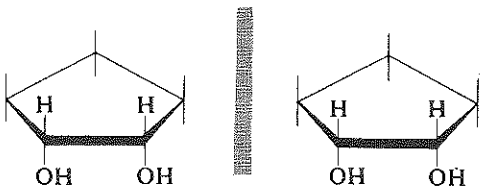
مفروق-2،1-ثنائي متيل حلقي البروبان

إذا تفحصنا نموذجي مقرون- ومفروق-2،1-حلقي البنتان ديول بشكل أكثر قرباً، فإننا نجد أن كل مركب يحتوي على مركزين كيراليين. نحن نعلم (الفقرة 18.4) أن المركبات الحاوية أكثر من مركز كيرالي واحد تكون غالباً - وليس دائماً - كيرالية. فهل هذه الديولات كيرالية؟ لاختبار الكيرالية الممكنة، كما هو معروف دائماً، نبني نموذجاً للجزيء ونموذجاً لخياله في المرآة. ثم نرى هل هما متطابقان أم لا. إذا فعلنا ذلك للديول المفروق فإننا نرى أن النموذجين غير متطابقين.. وهكذا يكون الديول المفروق كيرالياً، يكون النموذجان المبنيان أنانتيوميريين. نجد أيضاً أن النموذجين غير قابلين للتحول أحدهما إلى الآخر بالدوران حول الروابط الأحادية. ولذلك فهما يمثلان مماكبين تهايؤيين، بل مماكبين تشكيليين، ويجب أن يكونا قابلين للفصل - التفريق - وعند فصلهما يجب أن يكون كل منهما فعالاً ضوئياً.



غير متطابقين
أنانتيوميران: قابلان للفصل
مفروق-2،1-حلقي البنتان ديول

لننظر الآن إلى مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول. وهذا يحتوي أيضاً على مركزين كيراليين، فهل هو كيرالي؟ نرى هذه المرة أن نموذج الجزيء ونموذج خياله في المرآة متطابقان.



متطابقان
مركب ميزو
مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول

وعلى الرغم من احتواء مقرون-2،1-حلقي البنتان ديول على مركزين كيراليين فإنه ليس كيرالياً. فهو لا يستطيع أن يوجد في هيئتين متخايلتين ولا يمكنه أن يكون فعالاً ضوئياً. فهو إذن مركب ميزو.

المتيل، مما يجعل قيمة الطاقة الناتجة عن إجهاد فاندرفالس 0.9 كيلو حريرة للجزيء الواحد. إذا طرحنا 0.9 كيلو حريرة من 2.7 كيلو حريرة نستنتج أن المماكب المفروق يكون أكثر استقراراً من المماكب المقرون بما قيمته 1.8 كيلو حريرة/مول وهو ما يتوافق بصورة ممتازة مع القيمة المقاسة تجريبياً وهي 1.87 كيلو حريرة.

مسألة 6.13 قارن استقرارات تهايؤات الكرسي الممكنة للمركبات التالية:

(أ) مقرون-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان
(ب) مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان
(جـ) مقرون-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان
(د) مفروق-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان
(هـ) مقرون-1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان
(و) مفروق-1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان
(ز) بناء على القيمة 0.9 كيلو حريرة/مول لكل تآثر 1،3-ثنائي محوري، تنبأ (حيثما تستطيع) بفرق الطاقة الكامنة لمكوني كل زوجين من التهايؤات.

مسألة 7.13 حسب ك. س. بيترز من جامعة كاليفورنيا وفق أسس نظرية، فرق الطاقة الكامنة بين تهايؤات مقرون-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان فوجده أكبر بما قيمته 5.4 كيلو حريرة من فرق الطاقة الكامنة بين تهايؤات الكرسي لمفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان، أو مفروق-1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان. (أ) ما هو العامل الخاص الذي وجب على بترز تمييزه في المماكب المقرون-1،3؟ (ب) مستعملاً القيمة 0.9 كيلو حريرة حيثما يكون ذلك ملائماً، ما هي القيمة التي يجب عليك نسبها إلى المعامل المشار إليه في (أ)، إذا وصلت إلى فرق طاقي يساوي 5.4 كيلو حريرة للتهايؤات المقرونة-1،3؟ (جـ) قاس نورمان ل. أللينجر من جامعة جورجيا فرق الطاقة الكامنة بين مقرون- ومفروق-1،1،3،5-رباعي متيل حلقي الهكسان فوجد أنه يساوي 3.7 كيلو حريرة/مول. أجري هذا القياس بسبب علاقته المباشرة بمسألة مقرون-1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان. ما هي العلاقة بين هذا القياس وما ورد في (أ) و (ب)؟ هل دعّم قياس أللينجر حساب بيترز؟

مسألة 8.13 تنبأ بالاستقرارات النسبية للمماكبات المقرونة والمفروقة لكل مما يلي: (أ) 1،3-ثنائي متيل حلقي الهكسان، (ب) 1،4-ثنائي متيل حلقي الهكسان، (جـ) استناداً إلى القيمة 0.9 كيلو حريرة/مول من أجل كل تآثر متيل-هيدروجين 1،3-الثنائي المحوري أو كل تآثر (بوتان يسار)، وافتراضاً أن كل مماكب فراغي يوجد بصورة استثنائية في تهايئه الأكثر استقراراً، تنبأ بفرق الطاقة الحرة في كل زوجين من المماكبات الفراغية.

يتبع في التحليل التهايؤي لمشتقات حلقي الهكسان المحتوية على عدد من المتبادلات المختلفة الطرائق نفسها التي اتّبعت في ثنائي متيل حلقي الهكسان. يجب أن نتذكر أنه عند وجود زمرتين، فإن الزمرة الأكبر هي التي تفرض السلوك للتآثرات 1،3-الثنائية المحورية الكبيرة جداً التي تملكها زمرة ثالثي البوتيل (المسألة 2.13) إلى شغل الموضع الاستوائي. فإذا كانت المتبادلات الأخرى أصغر بصورة محسوسة، كما هي الحال عادة، من ثالثي البوتيل، فإن الجزيء يكون في الحقيقة في تهايؤ وحيد وهو التهايؤ الذي تأخذ فيه زمرة ثالثي البوتيل وضعاً استوائياً (انظر الفقرة 17.13). اقترح ساوول وينستن (من جامعة كاليفورنيا في لوس أنجلوس)، أن ثالثي البوتيل استعمل على نطاق واسع بوصفه زمرة مثبتة للتهايؤ تسمح بدراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية المرتبطة بالمتبادل المحوري الصرف أو الاستوائي الصرف.

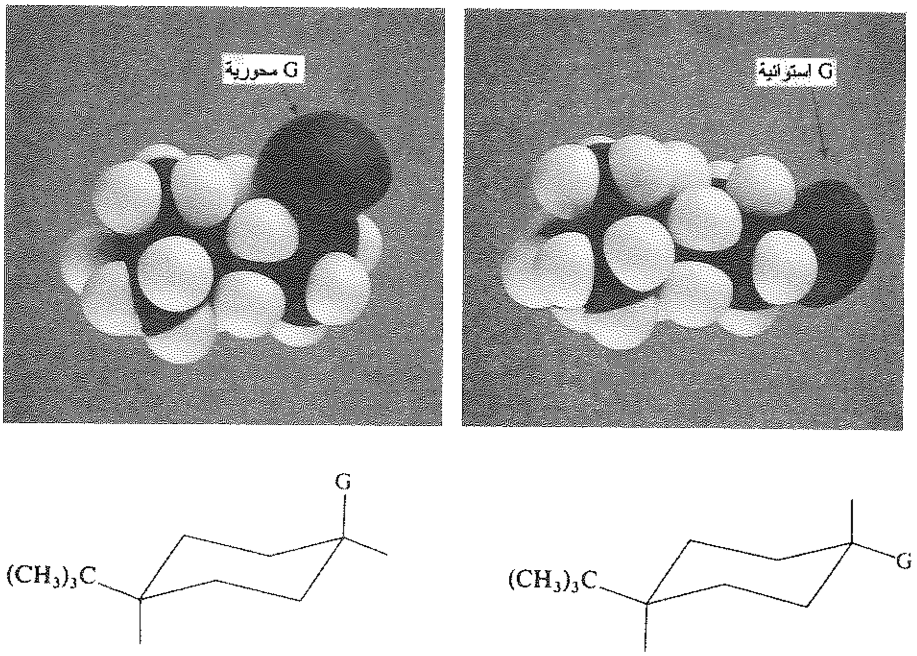
مسألة 9.13 استعمل الفروق الطاقية المعطاة في المسألة 2.13 لحساب قيم التآثرات المختلفة 1،3-الثنائية المحورية ألكيل-هيدروجين، ثم احسب منها الفرق الطاقي بين تهايؤي كل مما يلي:

(أ) مقرون-4-ثالثي بوتيل متيل حلقي الهكسان.

(ب) مفروق-4-ثالثي بوتيل متيل حلقي الهكسان.

(جـ) مفروق-3-مقرون—4-ثنائي متيل-ثالثي-بوتيل حلقي الهكسان.

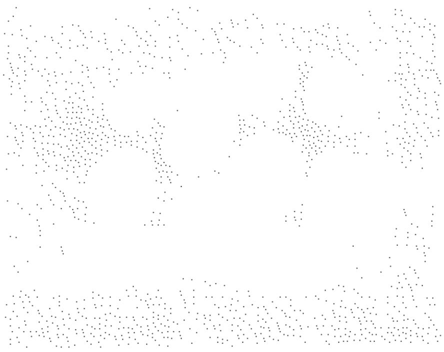
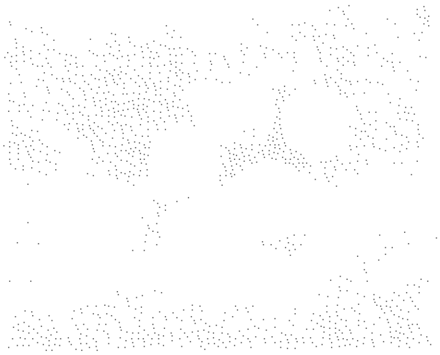
والآن ماذا يمكن أن نقول بشأن الكيرالية المحتملة لـ 1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسانات؟ لنصنع نموذجاً لمفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان في التهايؤ ثنائي الاستوائي الأكثر استقراراً، ونموذجاً لخياله في المرآة، فنرى أنهما غير متطابقين، ولذلك فهما أنانتيوميران. نرى أيضاً أنهما غير قابلين للتحول أحدهما إلى الآخر، ولذلك فهما مماكبان تشكيليان.



المماكب المقرون المماكب المفروق

الشكل 17.13 : مماكبات حلقي الهكسانات الفراغية الحاوية زمرة 4-ثالثي البوتيل في موقع مقرون أو مفروق بالنسبة للمتبادل G. تشغل الزمرة ثالثي البوتيل في كل مماكب فراغي موضعاً استوائياً. (قارن بين حجم زمرة ثالثي البوتيل مع البروم البني الذي هو ذرة كبيرة في نماذج الـ CPK). تثبت زمرة ثالثي البوتيل المتبادل -G استثنائياً إما في الموضع المحوري أو في الموضع الاستوائي، حيث يمارس تأثيراً الكترونياً ضئيلاً في -G.

(عندما ننقر أحد تهايؤي الكرسي لتحويله إلى التهايؤ المعاكس، فهو لا يتحول إلى متخايله فحسب، بل يتحول إلى التهايؤ الثنائي المحوري). وهكذا يجب أن يتحلل مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي الهكسان من حيث المبدأ إلى أنانتيومرين (تشكيليين) فعالين ضوئياً.

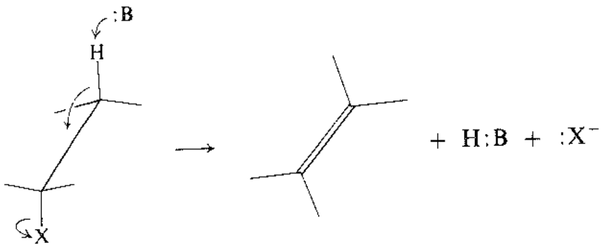
 

15.13 كيمياء الحذف الفراغية من المركبات الأليفاتية الحلقية

Stereochemistry of elimination from alicyclic compounds

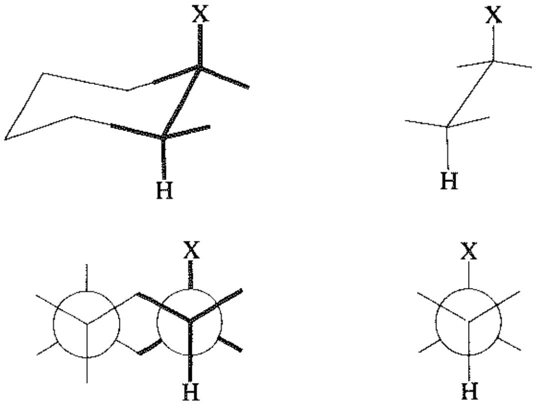
ركزنا الاهتمام حتى الآن على التماكب الفراغي في هذه المركبات الحلقية وعلى الاستقرار النسبي للمماكبات والتهايؤات المختلفة. لنطبق الآن ما تعلمناه، ونرى كيف تستطيع الطبيعة الحلقية لهذه الجزيئات، أحياناً، أن تعين الطريقة التي تتفاعل بها. وهذا يعني أن نرى كيف تستطيع العوامل التي ناقشناها أن تؤثر في الاستقرارات النسبية للحالات الانتقالية.

لدراسة مثال على ذلك نعود إلى الكيمياء الفراغية للحذف E2 (الفقرة 4.10) إن التفاعل الذي رأيناه هو انتقائي فراغياً ويتضمن تقليدياً التفاعل المضاد للحذف: ففي الحالة الانتقالية تكون ذرة الهيدروجين والزمرة الراحلة واقعتين في علاقة التضاد *anti* relationship خلافاً لما نجده في الوضع اليسار أو المخسوف (الشكل 18.13).



الشكل 18.13 : تفاعل E2 في هاليدات الألكيل: الحذف المضاد. يكون الهيدروجين والزمرة المغادرة ‎–X في علاقة التضاد متباعدين عن بعضهما بأقصى ما يمكن.

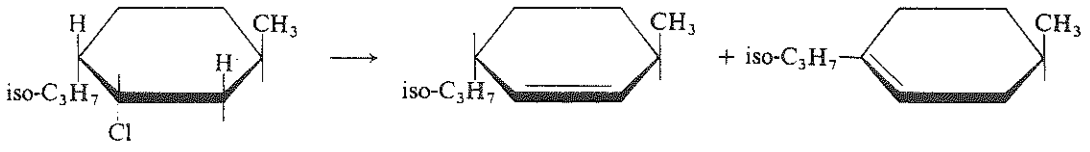
يمكن توضيح كيف يكون الحذف المضاد من هاليدات الألكيل بشكل أفضل بدراستنا للمركبات الحلقية. ففي حلقات حلقي الهكسان تستطيع المتبادلات‎–2،1 أخذ التهايؤ المضاد عندما تشغل المواضع المحورية فقط، وهذا بدوره يكون ممكناً فقط عندما يكونان في وضع مفروق بعضهما بالنسبة لبعض (انظر الشكل 19.13).

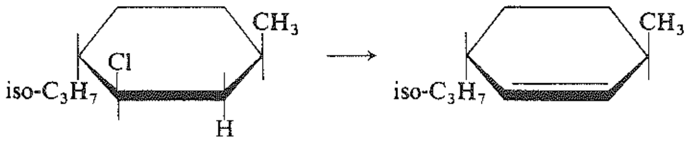


الشكل 19.13 : إن المتبادلات مفروق‎–2،1 فقط هي التي تستطيع إظهار علاقة التضاد

ومثالاً على ذلك ندرس الحذف E2 الذي يحول كلوزيد نيو المنتيل إلى مزيج من 75% 3‎–المنتن و 25% 2‎–المنتن. وهذا هو ما يمكننا توقعه تقريباً. فالمركب 3‎–المنتن الأكثر استقراراً بسبب كونه الأكثر استبدالاً يكون

المنتج المفضل. ولكن وفي تباين واضح، فإن الحذف E2 يحول المماكب الفراغي كلوريد المنتيل استثنائياً إلى 2–المنتن الأقل استقراراً.





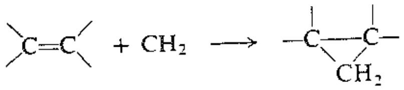
كيف يمكننا تعليل هذه الاختلافات في السلوك؟ ففي كلوريد نيو المنتيل يوجد هيدروجين على كل من جانبي الكلور يكون في موضع التضاد يمكنه أخذ تهايؤ مضاد بالنسبة إلى الكلور. يمكن لأي من الهيدروجينين أن ينحذف، ويمكن تعيين نسبة المنتجات بالطريقة العادية، وهي دراسة الاستقرارات النسبية للألكنات المتكونة. من ناحية أخرى فإن هيدروجيناً واحداً فقط في كلوريد المنتيل يكون مفروقاً بالنسبة إلى الكلور، وهو الهيدروجين الوحيد الذي يخضع للحذف، على الرغم من أن ذلك يؤدي إلى الألكن الأقل استقراراً.

من الواضح أن تفاعلات E2 يمكن أن تجري وفق الحذف ـ المناضد syn-elimination حيث يكون الهيدروجين والزمرة المغادرة في الحالة الانتقالية في وضع مخسوف أو يساري. على الرغم من أن الحذف ـ المناضد غير معروف في هاليدات الألكيل، إلا أنه يلاحظ غالباً في أملاح الأمونيوم الرابعية (الفقرة 6.23)، وأحياناً في سلفونات الألكيل. اعتماداً على أسس الكترونية، تعد أكثر الحالات الانتقالية استقراراً تلك الحالات التي يكون فيها الهيدرجين والزمرة الراحلة في مستو محيطي periplanar (أي واقعة في المستوي نفسه)، مما يسمح بتراكب المدارات p في الرابطة المزدوجة المتشكلة جزئياً. يكون تفاعل التضاد من بين تفاعلي الحذف المستويين المحيطيين أسهل حدوثاً من المناضد في حين تكون الأمور الأخرى متكافئة. ولكن هناك عوامل مختلفة تؤثر في الكيمياء الفراغية بطريقة أو أخرى ومن هذه العوامل نذكر التأثيرات التهايئية ودرجة الصفة الكربانيونية؛ تتأثر الكيمياء الفراغية بقوة الأساس وكميته وحجم الزمرة المغادرة. تقدم المنظومات الحلقية حالات خاصة، فمن الصعب مثلاً أن تصبح المتبادلات–1،2–المقرونة في حلقي الهكسانات مستوية محيطية، في حين يكون ذلك متيسراً في حلقي البنتانات.

مسألة 13.13 يوجد مماكب واحد فقط من بين المماكبات 1،2،3،4،5،6–سداسي كلورو حلقي الهكسان يخضع لتفاعل نزع هالوجينات الهيدروجين بوساطة الأساس بصورة أبطأ من المماكبات الأخرى. أي مماكب من المحتمل أن يكون غير فعال، ولماذا هو غير فعال؟

مسألة 14.13 لوحظ سلوك كلوريد المنتيل المدروس قبل قليل في تفاعله مع إيتوكسيد الصوديوم في الإيتانول. وعلى العكس عندما يسخن كلوريد المنتيل في الإيتانول في غياب الأساس فإنه يعطي كلاً من 3–المنتن (68%)

وهذا مثال على أهم تفاعل للميتيلين والكربينات الأخرى، وهو الإضافة إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. وهذا النوع الخاص من الإضافة، الذي تتولد فيه الحلقة يدعى الإضافة الحلقية. توفر الإضافة الحلقية بأنماطها المختلفة (الفقرتان 8.27 و 9.28) أهم طريقة لتحضير الحلقات من مختلف الحجوم.

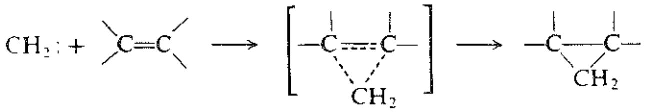


الإضافة الحلقية

إن الصفة الأكثر إثارة في تفاعل إضافة الميتيلين هي أنه يحدث وفق نوعين مختلفين من الكيمياء الفراغية. فالتحلل الضوئي لديازو الميتان في مقرون-2-البوتن السائل، مثلاً، يعطي مقرون-1،2-ثنائي متيل حلقي البروبان فقط، وسائل مفروق-2-البوتن يعطي فقط مفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي البروبان. والإضافة هنا انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً مناضدة *syn*. أما التحلل الضوئي لديازو الميتان في 2-البوتن الغازي ـ المقرون أو المفروق على حد سواء ـ يعطي كِلا مقرون- ومفروق-1،2-ثنائي متيل حلقي البروبانات. والإضافة هنا ليست انتقائية فراغياً وليست نوعية فراغياً.

هناك بعض الشك في أن التآثر التالي الذي أجراه ب. س. سكيل من جامعة بنسلفانيا، في خطوطه العريضة، هو التفاعل الصحيح.

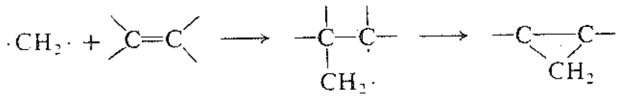
إن أحادية الميتيلين هي التي تخضع للإضافة الانتقائية فراغياً. على الرغم من أن أحادية الميتيلين معتدلة فإنها فقيرة الكترونياً وبالتالي فهي الكتروفيلية؛ ومثل الالكتروفيلات الأخرى فإنها تجد الالكترونات لدى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون.



أحادية الميتيلين
انتقائية فراغياً
إضافة الكتروفيلية

تشير الكيمياء الفراغية بقوة إلى الارتباط المتواقت لذرتي الكربون المرتبطتين. يتضمن التفاعل تراكب الغمامة الالكترونية π مع المدار p الفارغ للكربين، فتتدفق الكثافة الالكترونية إلى هذا المدار الفارغ، ولتصبح ذرات كربون الألكن موجبة نسبياً في الحالة الانتقالية. تقوم المتبادلات المانحة للاكترونات في الألكن بتبديد هذه الشحنة الموجبة، فتؤدي إلى استقرار الحالة الانتقالية مسرعة التفاعل. يشبه النموذج التفاعلي للألكنات تماماً إضافة الهالوجينات، وهو تفاعل لاحظناه سابقاً، ويتضمن ارتباطاً متواقتاً للالكتروفيل إلى كلا كربوني الألكن.

أما ثلاثية الميتيلين فتقوم بإضافة غير انتقائية فراغياً non-stereoselective. وتعد ثلاثية الميتيلين جذراً ثنائياً يتضمن آلية جذرية حرة ثنائية الخطوة، وفعلاً تلي الإضافة خطوة الاتحاد.



I

ثلاثية الميتيلين
لا انتقائية فراغياً
إضافة جذرية حرة

يبقى الجذر الثنائي المتوسط I فترة لحدوث الدوران حول الرابطة المركزية كربون ـ كربون، مما يؤدي إلى تشكل كلا المنتجين المقرون والمفروق (**مسألة:** تأكد مستعملاً التقريب الوارد في الفقرة 3.10 أن الأمر هو كذلك).

يقوم الميتيلين، إلى جانب الإضافة، بتفاعل ينتسب إلى صنف مميز من التفاعلات يدعى الحشر insertion:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + CH_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_2-H$$ الحشر

يستطيع الميتيلين أن يحشر نفسه في كل رابطة كربون ـ هيدروجين في غالبية الأنواع المختلفة من الجزيئات. ولن نتمكن هنا أن نهدر وقتاً أطول للتحدث بإسهاب عن هذا التفاعل المتميز، ما عدا أنه عندما يكون تفاعل الإضافة هو المرغوب به، فإن تفاعل الحشر يصبح مزعجاً.

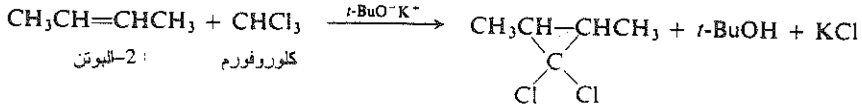
> **مسألة 16.13** إن تفاعل إضافة الميتيلين إلى 2–البوتنات في الطور الغازي وباستعمال تركيز منخفض من الألكن، وبوجود غاز خامل، وهو التفاعل الذي درسناه، ليس انتقائياً فراغياً. إلا أنه إذا وجد في المنظومة قليل من الأكسجين، فإن الإضافة تصبح بصورة كلية تقريباً انتقائية فراغياً (مناضدة *syn*). بيّن بالتفصيل دور الأكسجين (انظر الفقرة 14.2).

17.13 إضافة الكربينات المستبدلة. الحذف–1،1

Addition of substituted carbenes. 1,1–Elimination

يستعمل تفاعل إضافة الكربينات إلى الألكنات، بصورة رئيسة، في تحضير حلقي البروبانات. ولهذا الغرض نادراً ما يستعمل الميتيلين نفسه، بل تستعمل كربينات مستبدلة متنوعة، تحضر غالباً بطرائق مختلفة تماماً عن التفاعلات الكيمياضوئية الموصوفة في الفقرة السابقة.

يمكن توضيح الطريقة العامة في تحضير حلقي البروبانات بتفاعل 2–البوتن مع الكلوروفورم بوجود ثالثي–بوتوكسيد البوتاسيوم:



3،3–ثنائي كلورو–1،2–ثنائي متيل حلقي البروبان

يمكن إرجاع ثنائي كلورو حلقي البروبانات المحضرة إلى هيدروكربونات (الفقرة 7.5)، أو حلمهتها إلى كيتونات، الأمر الذي يعد نقطة البداية في العديد من الاصطناعات (الفصل 18).

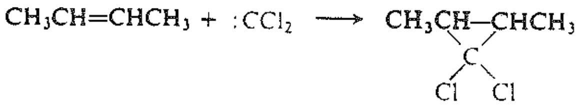
وفيما يلي تفاعل آخر يتضمن مشاركة مركب كربون ثنائي التكافؤ كمشتق من الميتيلين وهو ثنائي كلورو الكربين $:CCl_2$. يتولد هذا الأخير على خطوتين تتحرضان بهجوم أساس قوي مثل أيون ثالثي–بوتوكسيد على الكلوروفورم، يلي ذلك انضمام $:CCl_2$ إلى الألكن.

(1) $$t\text{-BuO:}^- + \text{H:CCl}_3 \rightleftharpoons \text{:CCl}_3^- + t\text{-BuO:H}$$

(2) $$\text{:CCl}_3^- \longrightarrow \text{:CCl}_2 + \text{Cl}^-$$

ثنائي كلورو الكربين

(3)

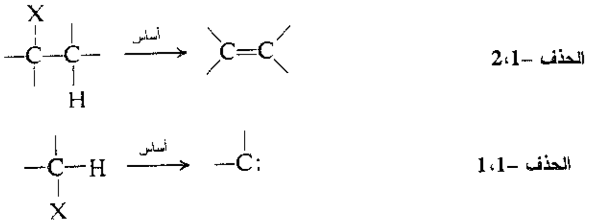


يعتقد أنه بسبب وجود ذرات هالوجين، فإن الهيئة الأحادية بالكتروناتها المتزاوجة تكون الهيئة الأكثر استقراراً لثنائي كلورو الكربين وهي الوحيدة التي تنضم إلى الرابطة المزدوجة. (يعتقد أن الاستقرار بفعل ذرات الهالوجين هو السبب في عدم خضوع ثنائي هالو الكربينات، بصورة عامة، إلى تفاعل الحشر المميز لأحادية الميتيلين غير المستبدلة).

تكون إضافة ثنائي كلورو الكربينات انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً ومناضدة، مثلها في ذلك مثل أحادية الميتيلين.

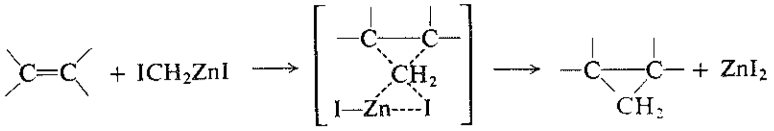
مسألة 17.13 (أ) تعطي إضافة CCl_2: إلى حلقي البنتن مركباً وحيداً. ما هو؟ (ب) تعطي إضافة CBrCl: إلى حلقي البنتن مزيجاً من مماكبات فراغية. هل تستطيع في ضوء (أ) تفسير ذلك؟ ما هي المماكبات المحتملة؟ (استعمل النماذج).

يصادفنا في تفاعلات نزع هالوجين الهيدروجين من هاليدات الألكيل (الفقرة 13.8) تفاعل يحدث فيه حذف أيون الهيدروجين H– وأيون الهاليد X– من ذرتي كربون متجاورتين في الجزيء بفعل الأساس. ويطلق على هذه العملية اسم الحذف–1،2 (أو الحذف–β)؛ وعند توليد الكربين المدروس أعلاه يحدث حذف H– و X– من الكربون نفسه وتدعى هذه العملية الحذف–1،1 (أو الحذف–α). (سنرى لاحقاً في الفقرة 13.24 بعضاً من الدليل على آلية الحذف–1،1 الواردة أعلاه).



توجد طرائق عديدة لتوليد ما يبدو أنه كربينات. ولكن يبدو واضحاً في بعض الحالات أنه لا يوجد، فعلاً، كربين حر بصفته مركباً متوسطاً، وبدلاً من ذلك، يقوم كاشف شبيه الكربين carbenoid بنقل وحدة الكربين مباشرة إلى الرابطة المزدوجة. فمثلاً في التفاعل المفيد للغاية وهو تفاعل سيمونز ـ سميث (هـ. ي. سيمونز و ر. د. سميث من شركة دوبون) يكون شبيه الكربين مركب زنك عضوي يقدم الميتيلين بصورة انتقائية فراغياً إلى الرابطة المزدوجة (دون مزاحمة من تفاعل الحشر).

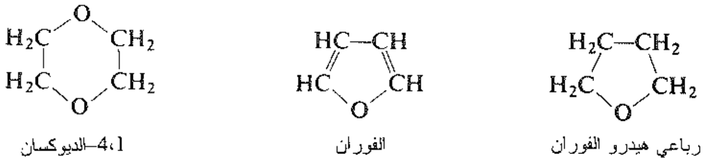
$$CH_2I_2 + Zn(Cu) \longrightarrow ICH_2ZnI$$



مسألة 18.13 (أ) لماذا لا يقوم $CHCl_3$ بالحذف–β بفعل الأساس؟ (ب) ما هو العامل الذي تتوقعه لجعل الحذف–α من $CHCl_3$ أسهل من CH_3Cl؟

18.13 الإيترات الحلقية Cyclic ethers

تشبه معظم الإيترات الحلقية في تحضيرها وخواصها الإيترات التي درسناها سابقاً، فكيمياء الرابطة الإيترية هي، بصورة جوهرية، نفسها سواء كانت الرابطة جزءاً من سلسلة مفتوحة أم جزءاً من حلقة أليفاتية.



مسألة 19.13 يحضر 1،4-الديوكسان صناعياً بنزع الماء من الكحول بغية استعماله مذيباً ذواباً في الماء. ما هو الكحول المستعمل؟

مسألة 20.13 يمكن تحضير إيتر الفوران الحلقي غير المشبع من مادة تعزل من قشور الشوفان وأكواز الذرة. وأحد استعمالاتها المهمة تتضمن تحولها إلى (أ) رباعي هيدرو الفوران (ب) 1،4-ثنائي كلورو البوتان. بيّن مستعملاً معرفتك في كيمياء الألكنات والإيترات كيف يمكن تحقيق هذه التحولات؟

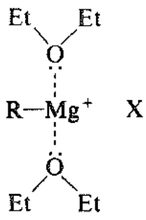
الحلقات الحاوية أكثر من نوع من الذرات تعد حلقات غير متجانسة heterocyclic (hetero تعني باليونانية مختلف). وبما أن الأكسجين ثنائي التكافؤ يملك زوايا ربط لا تختلف كثيراً عن تلك التي يملكها الكربون، فإن الإيترات الحلقية يمكن أن توجد في التهايؤات نفسها التي تصادف في حلقات حلقي الألكانات التي ناقشناها سابقاً، حيث يمكن أن تكون مجهدة إذا كانت الحلقات صغيرة.

يوجد نوعان خاصان من الإيترات الحلقية يستحقان اهتماماً خاصاً بسبب خواصهما غير العادية وهما الإيترات التاجية (الفقرة 19.13) والإيبوكسيدات (الفقرات 20.13 - 24.13).

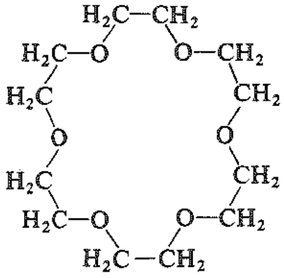
19.13 الإيترات التاجية. العلاقة مضيف - ضيف Crown ethers. Host-guest relationship

رأينا أن الإيترات لا يمكنها أن تقدم بروتوناً حمضياً لربط الهيدروجين، فهي تعد مذيبات لابروتونية، غير أن الأفراد البسيطة، على الأقل، ليست قطبية جيدة، وهي غير ذوابة في الماء. فثنائي إتيل الإيتر يستعمل على نطاق واسع في استخلاص المواد العضوية من المحلول المائي، مخلفاً وراءه في الطبقة المائية المركبات الأيونية.

لكن الأكسجين في الإيترات يحمل الكترونات غير مشترك بها، وتستطيع الإيترات بوساطة هذه الأزواج الالكترونية تذويب الكاتيونات solvate (الفقرة 4.7). يُستعمل ثنائي إتيل الإيتر ورباعي هيدرو الفوران، مثلاً، بمثابة مذيبات تحضر بها عادة كواشف غرينيار (الفقرة 16.3). فهي قادرة على حل هذه الكواشف المهمة لأنها تذوب كاتيون المغنزيوم RMg^+ بقوة.



أما الإيترات التاجية فهي إيترات حلقية تحوي أربعاً أو خمساً أو ستاً أو أكثر من ذرات الأكسجين. ليكن مثالنا عن ذلك الإيتر التاجي I، الذي يعد واحداً من الحفازات الأكثر فعالية والأوسع استعمالاً. ويدعى 18-تاج-6، وتشير التسمية إلى وجود 18 ذرة في الحلقة منها 6 ذرات من الأكسجين. وكما هو متوقع بالنسبة لحلقة من هذا الحجم، فإنها تكون متجعدة. وقد أطلق اسم «التاج» على أول فرد منها، لأن مكتشفه تشارلز ج. بيدرسن (E. I. Du Pont De Nemours) قال: «إن نموذجه الجزيئي يشبه تاجاً تستطيع الكاتيونات فيه أن تصبح متوجة أو منزوعة التاج دون أن يحدث تلف فيزيائي لأي منهما...».



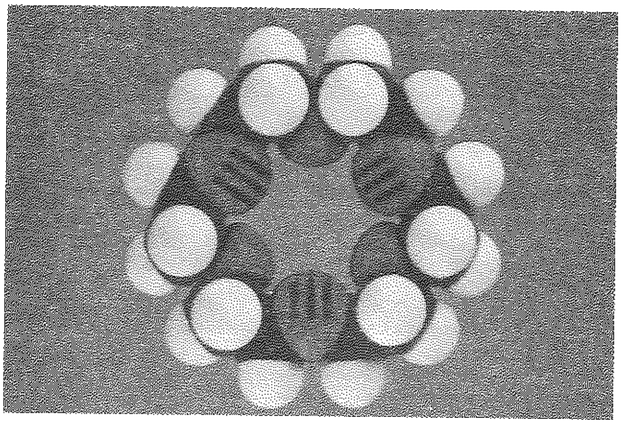
I

وهذا يقودنا إلى وظيفة هذه الإيترات التاجية. فهي حفازات هائلة القوة في انتقالي الطور، وتستعمل في انتقال المركبات الأيونية إلى طور عضوي إما من وسط مائي، أو من البلورات الصلبة، وهو الأكثر شيوعاً. وخلافاً للأيونات الرابعية التي درسناها (الفقرة 7.7) فإن الإيترات التاجية جزيئات معتدلة ومع ذلك تقوم بالوظيفة نفسها والآن كيف تعمل هذه الإيترات؟

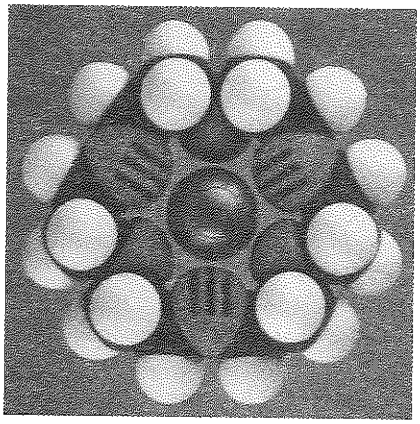
لنتفحص بنية المركب 18-تاج-6 (الشكل 21.13) المنبسطة، والجزيء يشبه الفطيرة وله تجويف في وسطه. إذا نظرنا إلى داخل التجويف نواجه ذرات الأكسجين، أما إذا نظرنا من الخارج فنواجه اثنتي عشرة زمرة CH_2 وهكذا يكون الوسط من الداخل محباً للماء hydrophilic أما من الخارج فيكون محباً للدهون lipophilic. ويبلغ قطر التجويف 2.7 Å.

لنضف الآن إلى الإيتر التاجي أيون البوتاسيوم K^+. يبلغ قطر هذا الأخير 2.66 Å، وهو يوافق تماماً تجويف الإيتر التاجي، حيث يتثبت فيه بوساطة الأزواج الالكترونية غير المشترك بها الموجودة على ذرات الأكسجين الست. وبسبب التوافق الكبير بين قطري التجويف وأيون البوتاسيوم، وبسبب وجود ستة أكسجينات، فإن أيون البوتاسيوم يرتبط بإحكام. إن الإيتر التاجي ليس مذيباً ولكنه يمسك بـ K^+ بالقوة نفسها التي يستعملها المذيب، وتكون القوى هنا أشد.

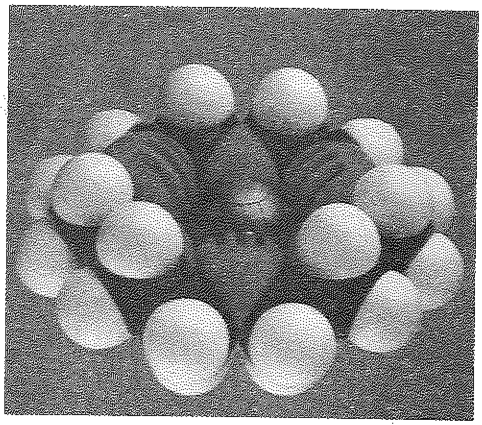
يصنع K^+ والإيتر التاجي معاً كاتيوناً جديداً. وهذا الكاتيون الجديد يشبه كثيراً الأيون الرابعي quat ion، ما عدا أن ارتباطهما معاً يكون بفعل الروابط أيون-ثنائي قطب بدلاً من الروابط التشاركية. وبصورة مشابهة للأيون الرابعي quat ion فهو محب للدهون lipophilic من الخارج، وله شحنة موجبة مدفونة داخل الجزيء. إن ألفته للدهون تجعله قابلاً للذوبان في المذيبات العضوية منخفضة القطبية. وعندما يدخل في مثل هذه المذيبات، يصطحب معه أنيوناً، يكون محجوباً عن الشحنة الموجبة على K^+ بالإيتر التاجي الضخم الحجم، ويشكل معه بهذه الطريقة أزواجاً أيونية متقلقلة loose فقط ويكون ذا تفاعلية عالية.



(أ)



(ب)



(جـ)

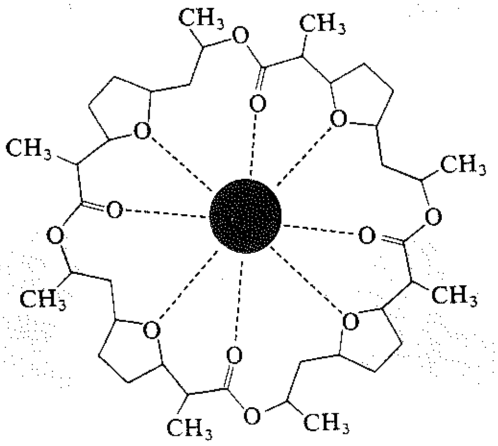
الشكل 21.13 : العلاقة مضيف ـ ضيف: إيتر تاجي-كاتيون. (أ) 18-تاج-6 المنبسط. التجويف مبطن بالأكسجينات، وله قطر يساوي 2.7 Å. (ب) و (جـ) 18-تاج-6 يربط أيون البوتاسيوم إلى الأكسجينات بروابط أيونية-ثنائي قطبية. يبلغ قطر K^+ 2.66 Å. يوجد خارج الإيتر التاجي الكربون والهيدروجين، ويكون الوسط بالتالي محباً للدهون.

توجد تشكيلة واسعة من الإيترات التاجية مختلفة الأشكال والحجوم. وقد درست قدرتها على ربط الكاتيونات دراسة موسعة. يمكن أن يكون التجويف أكبر من الكاتيون ومع ذلك يربطه إليه، فكاتيون الصوديوم Na^+، مثلاً، أصغر من K^+ ولكنه يبقى مرتبطاً إلى 18-تاج-6، ولكن ارتباطه يكون أقل قوة من ارتباط K^+. (أفضل حجم للتجويف بالنسبة للصوديوم هو تجويف الإيتر التاجي 15-تاج-5). ويمكن أن يكون التجويف أصغر من الكاتيون؛ وفي هذه الحالة يستقر الكاتيون ببساطة على أحد وجهي الإيتر التاجي.

ما نراه هنا هو مثال على العلاقة مضيف ـ ضيف. فالإيتر التاجي هو المضيف، أما الكاتيون فهو الضيف. ولهذا النوع من العلاقات أهمية كبيرة بالنسبة للكيميائي العضوي، فهو مجال واسع للبحث، فيمكن لأغراض عملية تصميم كواشف جديدة أفضل، ويمكن لغايات نظرية أن نفهم بصورة أفضل مجالاً واسعاً من التآثرات، وخاصة الحالات المتميزة، التي تنضوي تحت العلاقة مضيف ـ ضيف ومنها العلاقة بين الأنزيم والركيزة.

لننظر في مثال عن العلاقة مضيف ـ ضيف، يتضمن ضيوفاً ليست من صنع الكيميائيين العضويين، بل من صنع عضويات مجهرية. ولكي تقوم منظومات أنزيمية متنوعة بدورها، بصورة مناسبة، يجب على الخلايا الاحتفاظ بتراكيز

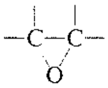
معينة من كاتيونات مثل K^+ و Na^+. واحتفاظ كهذا يمكن تحقيقه، بصورة عادية، بمرور بطيء للأيونات اللاعضوية المميهة عبر اللب المحب للدهون في الأغشية الخلوية (الفقرة 9.33). يوجد عدد كبير من المضادات الحيوية (الغراميسيدين والفالينوميسين والنوناكتين مثلاً) تقلب هذا التوازن الأيوني، وفي وجودها تهرب الكاتيونات سريعاً عبر الغشاء، وعلى المنظومة الأنزيمية أن توسع طاقتها لإجبارها على العودة. ويبدو واضحاً أن هذه المضادات الحيوية تمارس تأثيرها بنقل الكاتيونات عبر الغشاء. وهي مثل الإيترات التاجية تحيط بالكاتيون وتمسك به بوساطة روابط أيونية–ثنائي قطبية، ثم يمر الإيتر التاجي بسهولة عبر الغشاء بعد انقلاب أجزائه المحبة للدهون خارجاً واختباء الكاتيون داخله. انظر مثالاً على ذلك النوناكتين في الشكل 22.13.



الشكل 22.13 : العلاقة مضيف - ضيف: المضاد الحيوي النوناكتين يمسك الأيون K^+. يرتبط الكاتيون إلى الأكسجينات المنقلبة داخلاً بروابط أيونية–ثنائي قطبية. الأجزاء المحبة للدهون في النوناكتين تنقلب خارجاً.

20.13 الإيبوكسيدات. البنية والتحضير Epoxides. Structure and preparation

الإيبوكسيدات مركبات تحوي حلقة ثلاثية.

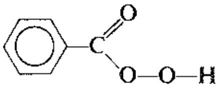


حلقة إيبوكسيدية

(حلقة الأوكسيران)

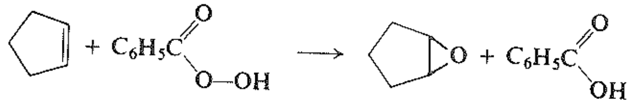
وهي إيترات، ولكن حلقتها الثلاثية تكسبها خواصاً غير عادية، وهذه الخواص تجعل منها صنفاً من المركبات مهماً للغاية.

تحضر الإيبوكسيدات عموماً بأكسدة الألكنات بمركبات فوق أكسيدية مثل حمض بيروكسي البنزوئيك:



حمض بيروكسي البنزوئيك

إذا ترك محلول بيروكسيد الحمض والمركب غير المشبع، الذي لا يشترط فيه أن يكون ألكناً بسيطاً، في الإيتر أو الكلوروفورم فإنهما يتفاعلان ويعطيان حمض البنزوئيك والإيبوكسيد، وفيما يلي مثال عن ذلك:



حلقي البنتن — حمض بيروكسي البنزونيك — أكسيد حلقي البنتن — حمض البنزونيك

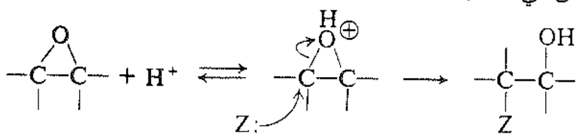
> **مسألة 21.13** تعطي معالجـة كلورهيدريـن الإتيـل مـع محلـول مـائي مركّـز مـن هيدروكسـيد الصوديـوم أكسـيد الإيتيلين. (أ) بيّن جميع خطوات الآلية (أو الآليات) المحتملة في هذا التحول. ما هو الاصطناع الـذي يحتـاج إلـى هـذه الإجـراءات؟ (ب) بيّـن مسـتعملاً هـذه الطريقـة جميـع خطـوات اصطنـاع أكسـيد البـروبيلين مـن الكحـول إيزو البروبيلي.

21.13 تفاعـلات الإيبوكسيدات Reactions of epoxides

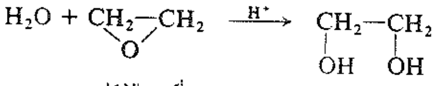
يعود السبب في أهمية الإيبوكسيدات إلى سهولة فتح حلقتها الثلاثية عالية الإجهاد. وهي تخضع لتفـاعلات التحفـيز الحمضي بسهولة كبيرة للغاية، وهي خلافاً للإيترات العادية يمكن أن تتشطر بفعل الأسس. وفيما يلـي بعـض تفاعلاتهـا المهمة.

تفاعـلات الإيبوكسيدات

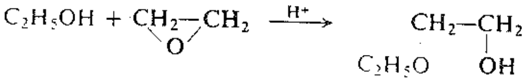
1. التشطر المحفز بحمض. نوقش في الفقرة 22.13.



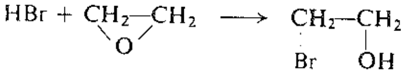
أمثلة:



أكسيد الإيتيلين — 2،1-الإيتان ديول

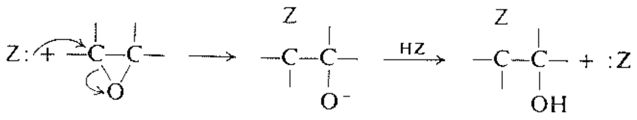


2-إيتوكسي الإيتانول

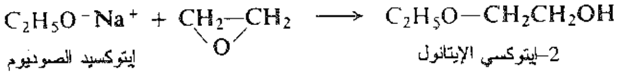


بروم هيدرين الإيتيلين
(2-برومو الإيتانول)

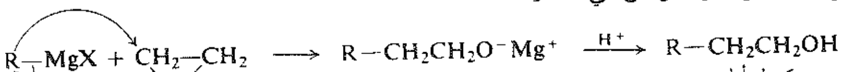
2. التشطر المحفز بأساس. نوقش في الفقرة 23.13.



أمثلة:



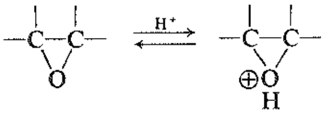
3. التفاعل مع كواشف غرينيار. نوقش في الفقرة 15.18.

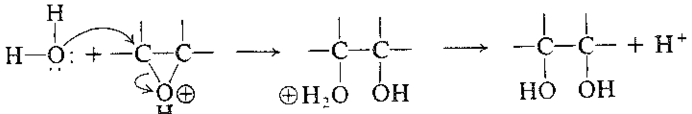


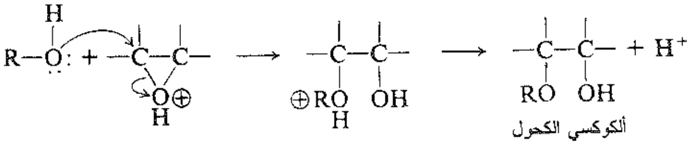
22.13 تشطر الإيبوكسيدات المحفز بحمض. التفاعل المضاد للهدركسلة

Acid-catalyzed cleavage of epoxides. *anti*-Hydroxylation

يتبرتن الإيبوكسيد بصورة مشابهة للإيترات؛ والإيبوكسيد المبرتن يمكنه الخضوع إلى أي من الكواشف النوكليوفيلية. هناك سمة مهمة لتفاعلات الإيبوكسيدات هي تشكيل مركبات تحوي زمرتين وظيفيتين. وهكذا يعطي تفاعلها مع الماء 1،2–الديولات، أما تفاعلها مع كحول ما فإنه يعطي مركباً هو إيتر وكحول في الوقت نفسه:







مسألة 22.13 المركبات التالية متوافرة تجارياً لاستعمالها مذيبات تذوب في الماء. كيف يمكن تحضير كل منها؟

(أ) $CH_3CH_2–O–CH_2CH_2–O–CH_2CH_2–OH$ الكاربيتول

(ب) $C_6H_5–O–CH_2CH_2–O–CH_2CH_2–OH$ فنيل الكاربيتول

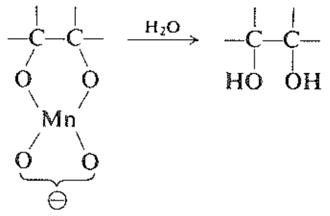
(جـ) $HO–CH_2CH_2–O–CH_2CH_2–OH$ ثنائي إيتيلين الغليكول

(د) $HO–CH_2CH_2–O–CH_2CH_2–O–CH_2CH_2–OH$ ثلاثي إيتيلين الغليكول

مسألة 23.13 بيّن بالتفصيل (بما في ذلك البنى والحالات الانتقالية) خطوات حلمهة أكسيد الإيتيلين المحفزة بحمض وفق الآلية S_N1 والآلية S_N2.

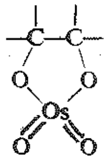
تعد عملية الإيبوأكسدة epoxidation ثنائية المرحلة المتبوعة بالحلمهة انتقائية فراغياً وتعطي 1،2-ديولات موافقة للإضافة المضادة إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. لوحظت الكيمياء الفراغية نفسها تماماً عند هدركسلة الألكنات بحمض بيروكسي الفورميك (المسألة 1.10)، ولسبب وجيه يتشكل الإيبوكسيد أيضاً، ولكنه سرعان ما يتشطر في وسط حمضي وهو حمض الفورميك. وتفسير ذلك هو نفسه تماماً الذي أعطي لتعليل الإضافة المضادة *anti*-addition للهالوجينات (الفقرة 3.10). لقد استخدمت الإيبوكسيدات وحلمهتها بوصفها نموذجاً اقترحت على أساسه آلية تشكيل أيون الهالونيوم.

تعطي الهدركسلة بالبرمنغنات إضافة مناضدة *syn*-addition (المسألة 1.10). ولتعليل هذه الكيمياء الفراغية فقد اقترح تشكل مركبات متوسطة مثل I:



I

تعطي حلمهة مركب متوسط كهذا مقرون الديول. وقد دُعِّمت هذه الآلية باستخدام رباعي أكسيد الأوسميوم OsO_4، الذي يعطي أيضاً ديولاً مقروناً يشكل في الحقيقة مركبات متوسطة مستقرة لها البنية II.



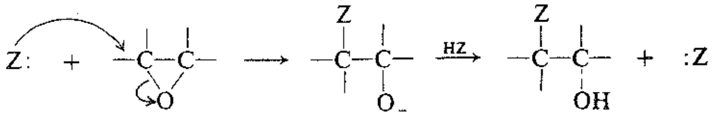
II

وهكذا فإن طريقتي الهدركسلة بوساطة بيروكسيدات الحموض وبالبرمنغنات تختلفان في كيميائهما الفراغية لأنهما تختلفان في الآلية.

مسألة 24.13 بيّن مستعملاً كلا النماذج والترسيمات من النوع الوارد في الفقرة 3.10 جميع خطوات تشكل وحلمهة إيبوكسيدات المركبات التالية: (أ) حلقي البنتن؛ (ب) مقرون-2-البوتن؛ (جـ) مفروق-2-البوتن؛ (د) مقرون-2-البنتن؛ (هـ) مفروق-2-البنتن. (و) أي من المنتجات المتشكلة أعلاه يمكن أن يكون فعالاً ضوئياً؟

23.13 تشطر الإيبوكسيدات المحفز بأساس Base-catalyzed cleavage of epoxides

تتشطر الإيبوكسيدات خلافاً للإيترات العادية في شروط قلوية. وهنا يخضع الإيبوكسيد نفسه وليس الإيبوكسيد المبرتن للهجوم النوكليوفيلي:



تتعوض التفاعلية المنخفضة للإيبوكسيد غير المبرتن بالكواشف النوكليوفيلية الأكثر قوة، والأكثر أساسية والتي تكون منسجمة مع المحلول القلوي ومنها الألكوكسيدات والفينوكسيدات والأمونيا، إلخ...

إن الإيبوكسيدات مثل هاليدات الألكيل والسلفونات ومركبات الكربونيل تعد مصدراً مهماً للكربون الالكتروفيلي، الذي يكون حساساً تجاه هجوم تشكيلة واسعة من النوكليوفيلات. (الإيبوكسيدات المتولدة من هيدروكربونات مسرطنة تتعرض حتى لهجوم الجزء النوكليوفيلي من المادة المورثة DNA ولذلك فهي تحرض التبدل والأورام).

مسألة 25.13 اكتب معادلات تفاعل أكسيد الإيتيلين مع: (أ) الميتانول بوجود كمية قليلة من H_2SO_4؛ (ب) الميتانول بوجود قليل من $CH_3O^-Na^+$؛ (جـ) متيل الأمين CH_3NH_2.

مسألة 26.13 بولي (أوكسي بروبيلين) غليكولات:

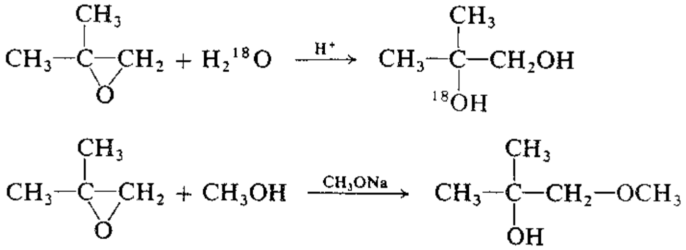
$$HO-\underset{}{CH}(CH_3)-CH_2-O\left[CH_2CH(CH_3)-O\right]_n-CH_2CH(CH_3)OH$$

الذي يستعمل في صناعة المطاط الرغوي بولي اليوريتان، يتشكل بفعل أساس (مثل أيون الهيدروكسيد) في أوكسيد البروبيلين بوجود 1،2-البروبان ديول بوصفه مبادراً. اكتب جميع الخطوات التي تتضمنها الآلية المحتملة لتشكله.

24.13 توجيه التشطر في الإيبوكسيدات Orientation of cleavage in epoxides

توجد ذرتا كربون في الحلقة الإيبوكسيدية، ويمكن لأي منهما، من حيث المبدأ، التعرض للهجوم الالكتروفيلي. وفي الإيبوكسيد المتناظر مثل أكسيد الإيتيلين تكون ذرتا الكربون متكافئتين، ويحدث الهجوم عشوائياً على أي منهما. أما في الإيبوكسيد غير المتناظر، فإن ذرتي الكربون غير متكافئتين، ويتوقف المنتج الذي نحصل عليه على أي الذرتين هي التي تتعرض للهجوم بصورة مفضلة. ما هو توجيه تشطر الإيبوكسيدات وكيف يمكن تعليل ذلك؟

تعتمد النقطة المفضلة للهجوم، بصورة رئيسة، على ما إذا كان التفاعل محفزاً بالحمض أم بالأساس. لندرس مثلاً تفاعلي أكسيد الإيزو بوتيلين التاليين:

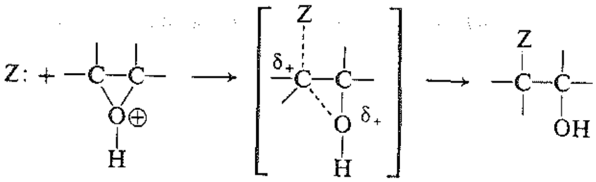


يهاجم النوكليوفيل عموماً الكربون الأكثر استبدالاً في التشطر المحفز بالحمض، والكربون الأقل استبدالاً في التشطر المحفز بالأساس.

يقودنا تصورنا الأولي إلى الاعتقاد بوجود آليتين مختلفتين S_N1 و S_N2، إلا أن هناك برهاناً يشير بوضوح إلى أن الآليتين كليهما من النوع S_N2، فتشطر الرابطة كربون ــ أكسجين وهجوم الالكتروفيل يحدثان في خطوة وحيدة. (لا يوجد برهان كيميائي فراغي فقط وهو الانقلاب الكامل، بل إن هناك براهين أخرى لن نتعرض لها هنا). كيف يمكننا بعد هذا أن نعلل الاختلاف في التوجيه، وبخاصة في الهجوم وفق S_N2 على الموضع الأكثر إعاقة في التشطر المحفز بالحمض؟

في الحالة الانتقالية في معظم التفاعلات S_N2 يجري كسر الرابطة وتكوينها إلى المدى نفسه تقريباً، وتصبح شحنة الكربون موجبة كانت أم سالبة غير قابلة للتقدير (غير محسوسة)، والنتيجة أن العوامل الفراغية، وليس الالكترونية، هي التي تعين، بصورة رئيسة، التفاعلية. ولكن في تشطر الإيبوكسيد المحفز بالحمض، تكون الرابطة كربون ــ أكسجين ضعيفة أصلاً بسبب الإجهاد الزاوي في الحلقة الثلاثية، ثم تضعف لاحقاً بسبب البرتنة، حيث أن الزمرة المغادرة وهي الهيدروكسيل الكحولي الضعيفة الأساسية تكون جيدة جداً. أما النوكليوفيل، فمن ناحية أخرى، فهو فقير (مثل الماء أو الكحول). وفي الحالة الانتقالية يسبق كسر الرابطة تشكلها، الأمر الذي يكسب الكربون شحنة موجبة محسوسة.

التشطر S_N2 المحفز بالحمض

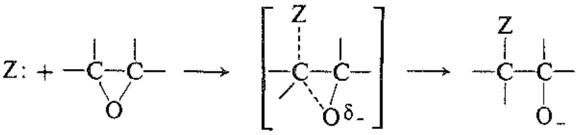


كسر الرابطة يسبق تشكلها:
شحنة موجبة على الالكترون

وبما أن الزمرة المغادرة والنوكليوفيل بعيدان فإن التزاحم يكون مهملاً نسبياً. ويتعين استقرار الحالة الانتقالية، بصورة رئيسة، بالعوامل الالكترونية وليس الفراغية، ويتميز التفاعل بطابع S_N1 بصورة محسوسة. أي أن الهجوم يحدث عند الكربون الذي يوطن الشحنة الموجبة اكتساباً أفضل.

أما في التشطر المحفز بالأساس فتكون الزمرة المغادرة، ونعني بها أكسجين الألكوكسيد ذات الأساسية القوية، هي الأفقر، ويكون النوكليوفيل جيداً (مثل الهيدروكسيل أو الألكوكسيد). يكون كسر الرابطة وتشكيلها متوازناً تقريباً، أما التفاعلية فتتحكم بها بالطريقة العادية المألوفة، العوامل الفراغية. أي أن الهجوم يحدث عند الكربون الأقل إعاقة فراغياً.

التشطر S_N2 المحفز بالأساس



يتوازن تشكل الرابطة مع كسرها:
لا توجد شحنة معينة على الكربون

مسألة 27.13 تنبأ بالمنتج الرئيس في كل من التفاعلات الآتية:
(أ) أكسيد البروبيلين + الأمونيا (ب) أكسيد ثلاثي متيل الإيتيلين + HCl

هناك نقطة أخرى سنتحدث عنها. تعاملنا سابقاً مع إضافة ثنائية الخطوة لكواشف غير متناظرة، تكون الخطوة الأولى فيها هجوماً يقوم به الهالوجين الموجب مشكلاً الهالوهيدرينات (الفقرة 14.9)، تعاملنا كذلك مع الإضافة غير المتجانسة لـ IN_3 و BrN_3 (المسألة 5، من مسائل نهاية الفصل 10). لقد وجدنا أن التوجيه يشبه ما لاحظناه في تشطر الإيبوكسيدات المحفز بالحمض (وليس بالأساس)، أي أن التوجيه هو ما يمكن توقعه إذا كان المركب المتوسط كربوكاتيوناً. فكلورهيدرين البروبيلين، مثلاً، هو $CH_3CHOHCH_2Cl$. وفي مثال آخر يضاف الكاشف IN_3 إلى الألكنات الطرفية معطياً $R–CH(N_3)CH_2I$. ما تزال الكيمياء الفراغية المضادة تشير إلى أن المركبات الوسطية في هذه التفاعلات ليست كاتيونات مفتوحة بل أيونات هالونيوم (المسألتان 3 و 5 من مسائل نهاية الفصل 10) ويتضمن تحطم هذه الحلقة هجوم النوكليوفيل (H_2O أو N_3^-) على الكربون الأكثر إعاقة فراغياً. وهذا حقيقة فالأمر ليس مستغرباً في ضوء ما قلناه قبل قليل عن الإيبوكسيدات. تكون حلقة الهالونيوم أقل استقراراً حتى من الإيبوكسيد المبرتن، مما يجعل كسر الرابطة أسهل. يميل التشطر بمقدار أكبر إلى طابع الآلية S_N1. ويجري التشطر عند الكربون الذي يوطن الشحنة الموجبة بصورة أفضل. (خذ في حسبانك أيضاً التوجيه في التذوب الزئبقي حيث يكون المركب المتوسط هو أيون الميركورينيوم mercurinium الحلقي).

25.13 تحليل المركبات الحلقية الأليفاتية Analysis of alicyclic compounds

يذوب حلقي البروبان سريعاً في حمض الكبريت المركز وهو يشبه في ذلك الألكنات والألكينات. غير أنه يختلف عن هذه الهيدروكربونات غير المشبعة بأنه لا يتأكسد بالبرمنغنات المعتدلة الممددة والباردة.

تمتاز الهيدروكربونات الحلقية الأليفاتية الأخرى بنفس النوع من الخواص التي تمتاز بها أقرانها مفتوحة السلسلة. وهي تتميز عن أقرانها الحلقية غير المشبعة بخمولها العام، في حين تستجيب الألكنات الحلقية والألكينات الحلقية إلى اختبارات عدم الإشباع (معالجتها بالبروم في رباعي كلور الكربون، أو بمحلول البرمنغنات).

فمثلاً تبين خواص حلقي الهكسان بوضوح أنه ألكان. غير أن التحليل بالحرق وتعيين الوزن الجزيئي يظهر أن صيغته الجزيئية هي C_6H_{12}. تتوافق البنية الحلقية فقط مع كلا المجموعتين من المعطيات (على الرغم من أن الحلقة ليست بالضرورة سداسية).

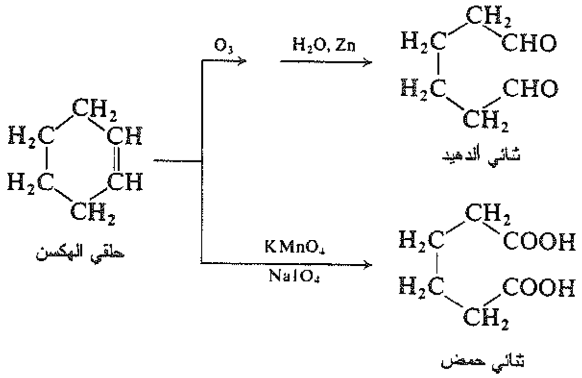
وبصورة مشابهة، يظهر امتصاص جزيء واحد من الهيدروجين أن حلقي الهكسن يحوي رابطة مزدوجة كربون ـ كربون واحدة فقط، وأن صيغته الجزيئية هي C_6H_{10}، وصيغة كهذه توافق في المركب مفتوح السلسلة وجود رابطتي كربون ـ كربون مزدوجتين أو رابطة ثلاثية واحدة. مرة أخرى فإن البنية الحلقية فقط هي التي تتوافق مع هذه الحقائق.

مسألة 28.13 قارن الصيغ الجزيئية لكل زوجين من المركبات الآتية: (أ) نظامي الهكسان وحلقي الهكسان، (ب) نظامي البنتان وحلقي البنتان، (جـ) 1–الهكسن وحلقي الهكسن، (د) الدوديكان ونظامي هكسيل–حلقي الهكسان وحلقي هكسيل حلقي الهكسان، (هـ) كيف تستطيع، بصورة عامة، أن تستنتج عدد الحلقات في المركب من صيغته الجزيئية ودرجة عدم إشباعه؟

مسألة 29.13 ما هي الصيغة الجزيئية لكل مما يلي: (أ) حلقي الهكسان، (ب) متيل حلقي البنتان، (جـ) 1،2–ثنائي متيل حلقي البوتان؟ (د) هل تعطي الصيغة الجزيئية أي معلومات عن حجم الحلقة في المركب؟

مسألة 30.13 الأصبغة النباتية الصفراء α– و β– و γ–كاروتين والصباغ الأحمر في البندورة وهو الليكوبين تتحول في الكبد إلى الفيتامين A_1. جميعها تملك الصيغة الجزيئية $C_{40}H_{56}$. تعطي الهدرجة الحفزية لـ α– و β–كاروتين $C_{40}H_{78}$، وتعطي مع γ–كاروتين $C_{40}H_{80}$، أما مع الليكوبين فتعطي $C_{40}H_{82}$. ما هو عدد الحلقات، إن وجدت، في كل مركب؟

تظهر منتجات تشطر حلقي الألكنات وحلقي الألكينات أيضاً أنها ذات بنية حلقية. فالتحلل الأوزوني لحلقي الهكسن، مثلاً، لا يحطم الجزيء إلى ألدهيدين بعدد أقل من ذرات الكربون، بل يعطي مركباً وحيداً مؤلفاً من ست ذرات كربونية ويحتوي على زمرتين ألدهيديتين.



مسألة 31.13 تنبأ بمنتجات التحلل الأوزوني لكل مما يلي: (أ) حلقي البنتن، (ب) 1–متيل حلقي البنتن، (جـ) 3–متيل حلقي البنتن، (د) 1،3–حلقي الهكساديئن، (هـ) 1،4–حلقي الهكساديئن.

مسألة 32.13 يعطي كل من حلقي الهكسن و 1،7–أوكتاديئن بالتحلل الأوزوني ثنائي الألدهيد $OHC(CH_2)_4CHO$. ما هي الحقائق الأخرى التي تمكنك من التمييز بين المركبين؟

(سيناقش التحليل الطيفي للهيدروكربونات الحلقية الأليفاتية في الفقرتين 5.17 و 20.17).

مسائل

1. اكتب الصيغ البنيوية لكل مما يلي:

(أ) متيل حلقي البنتان

(ب) 1–متيل حلقي الهكسن

(جـ) 3–متيل حلقي البنتن

(د) مفروق–1،3–ثنائي كلورو حلقي البوتان

(هـ) مقرون–1–برومو–2–متيل حلقي البنتان

(و) حلقي هكسيل حلقي الهكسان

(ز) حلقي بنتيل الأسيتيلين

(ح) 4–كلورو–1،1–ثنائي متيل حلقي الهبتان

(ط) ثنائي حلقي [2.2.1] هبتا–2،5–ديئن

(ي) 1–كلورو ثنائي حلقي [2.2.2] الأوكتان

2. أعط بنى وتسميات المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية:

(أ) حلقي البروبان + Cl_2، $FeCl_3$
(ب) حلقي البروبان + Cl_2 (300°س)
(جـ) حلقي البروبان + H_2SO_4 المركز
(د) حلقي البنتان + Cl_2، $FeCl_3$
(هـ) حلقي البنتان+ Cl_2 (300°س)
(و) حلقي البنتان+ H_2SO_4 المركز
(ز) حلقي البنتن + CCl_4/Br_2
(ح) حلقي البنتن + Br_2 (300°س)
(ط) 1–متيل حلقي الهكسن + HCl
(ي) 1–متيل حلقي الهكسن +Br_2 (محلول مائي)
(ك) 1–متيل حلقي الهكسن + HBr (بيروكسيدات)
(ل) 1،3–حلقي الهكساديئن + HCl
(م) حلقي البنتانول + H_2SO_4 (تسخين)
(ن) برومو حلقي الهكسان + KOH (محلول كحولي)
(س) حلقي البنتن + $KMnO_4$ بارد
(ع) حلقي البنتن + HCO_2OH
(ف) حلقي البنتن + $C_6H_5CO_2OH$
(ص) حلقي البنتن + $KMnO_4$ (ساخن)
(ق) حلقي البنتن + NBS
(ر) 3–برومو حلقي البنتن + KOH (ساخن)
(ش) 1،4–حلقي الهكسان ديول + H_2SO_4 ساخن
(ت) حلقي الهكسن + H_2SO_4 ← $C_{12}H_{20}$
(ض) حلقي البنتن + $CHCl_3$ + t–BuOK
(غ) حلقي البنتن + CH_2I_2 + Zn(Cu)
(ث) كلورو حلقي البنتان + $(C_2H_5)_2CuLi$
(ظ) 1–متيل حلقي البنتن + H_2SO_4 مركز وبارد
(خ) 3–متيل حلقي البنتن + O_3، ثم Zn/H_2O
(ذ) 1–متيل حلقي الهكسن + $(BH_3)_2$؛ H_2O، OH^-
(آآ) 1–متيل حلقي الهكسن + $Hg(OAc)_2$، H_2O؛ $NaBH_4$

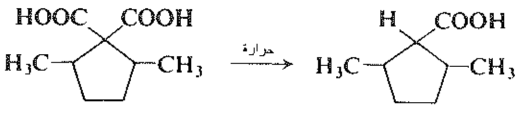
3. بين جميع خطوات الاصطناع المخبري لكل مما يلي ابتداءً من حلقي الهكسانول:

(أ) حلقي الهكسن
(ب) حلقي الهكسان
(جـ) مفروق–1،2–ثنائي برومو حلقي الهكسان
(د) مقرون–1،2–حلقي الهكسان ديول
(هـ) مفروق–1،2–حلقي الهكسان ديول
(و) $OHC(CH_2)_4CHO$
(ز) حمض الأديبيك $HOOC(CH_2)_4COOH$
(ح) برومو حلقي الهكسان
(ط) 2–كلورو حلقي الهكسانول
(ي) 3–برومو حلقي الهكسن
(ك) 1،3–حلقي الهكساديئن
(ل) حلقي هكسيل حلقي الهكسان
(م) نوركاران، ثنائي حلقي [0.1.4] الهبتان

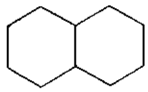
4. أعط بنى جميع مماكبات المركبات الآتيـة، تكفـي الصيـغ المسـتوية لمشـتقات حلقـي الهكسـان. أشـر إلـى أزواج الأنانتيوميرات والمركبات ذات التشكيل ميزو:

(أ) ثنائي كلورو حلقي البروبانات
(ب) ثنائي كلورو حلقي البوتانات
(جـ) ثنائي كلورو حلقي البنتانات
(د) ثنائي كلورو حلقي الهكسانات
(هـ) كلورو–1،1–ثنائي متيل حلقي الهكسانات
(و) 1،3،5–ثلاثي كلورو حلقي الهكسانات
(ز) يوجد عدد من المماكبات الفراغية لـ 1،2،3،4،5،6–سداسي كلورو حلقي الهكسانات.
أعطِ بنية المماكب الأكثر استقراراً دون محاولة رسمها جميعها، وبيّن تهايؤه المفضل.

5. (أ) يمكن تحضير حمض 2،5-ثنائي متيل-1،1-حلقي البنتان ثنائي كربوكسيليك (I) على هيئة مادتين غير فعالتين ضوئياً (A و B) لهما نقطتا انصهار مختلفتان. ارسم بنيتيهما. (ب) يعطي A عند التسخين حمضين من 2،5-ثنائي متيل حلقي البنتان كربوكسيليك II، في حين يعطي B حمضاً وحيداً. اكتب بنيتي A و B.



6. يتألف مركب الديكالين $C_{10}H_{18}$،من حلقتين ملتحمتين من حلقي الهكسان:

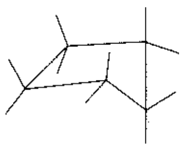


الديكالين

(أ) بين مستعملاً النماذج، كيف يمكن أن يوجد مماكبان للديكالين، المقرون والمفروق. (ب) ما هو عدد التهايؤات المختلفة الممكنة المتحررة من الإجهاد الزاوي لمقرون الديكالين؟ ولمفروق الديكالين؟ (جـ) ما هو التهايؤ الأكثر استقراراً بالنسبة لمقرون-الديكالين؟ وبالنسبة لمفروق-الديكالين؟ (د) علل كون مفروق-الديكالين أكثر استقراراً من مقرون-الديكالين. خذ في حسبانك كل حلقة على حدة. ما هي المتبادلات الأكبر على كل حلقة؟ (هـ) يبلغ الفرق في الاستقرار بين مقرون-الديكالين ومفروق-الديكالين 2 كيلو حريرة/مول. يحدث تحول أحدهما إلى الآخر في شروط عنيفة جداً. من ناحية أخرى يختلف الاستقرار بين هيئتي الكرسي والقارب الملتوي لحلقي الهكسان بمقدار 6 كيلو حريرة/مول، ويمكن تحول أحدهما إلى الآخر بسهولة في درجة حرارة الغرفة. كيف تعلل هذا التباين؟ ارسم منحنيات الطاقة لتوضيح إجابتك.

7. وجد أللينجر Allinger أن الفرق الطاقي بين مقرون- ومفروق-1،3-ثنائي-ثالثي بوتيل حلقي الهكسان يساوي 5.9 كيلو حريرة/مول، واعتبر أن هذه القيمة تمثل الفرق بين هيئتي الكرسي والقارب الملتوي لحلقي الهكسان. دافع عن رأي اللينجر.

8. يقترح أنه في حلقي بنتانات مستبدلة معينة توجد الحلقة، بصورة مفضلة، على هيئة الظرف:



اقترح مستعملاً النماذج توضيحاً ممكناً لكل من الحقائق التالية:

(أ) يرفع ارتباط زمرة المتيل إلى حلقة حلقي البنتان المجهدة جداً حرارة الاحتراق أكثر قليلاً مما يرفعه ارتباطها إلى حلقة حلقي الهكسان غير المجهدة. أين تقع زمرة المتيل في هيئة الظرف؟

(ب) يعد المماكب المفروق لـ 1،2-ثنائي متيل حلقي البنتانات أكثر استقراراً من المماكب المقرون. من ناحية أخرى، يعد المماكب المقرون لـ 1،3-ثنائي متيل حلقي البنتانات أكثر استقراراً من المماكب المفروق.

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه التفاعل المشار إليه:

(أ) برومو حلقي الهكسان، و 1–برومو–1–متيل حلقي الهكسان، و(برومو متيل) حلقي الهكسان تجاه تفاعل الإحلال S_N2.

(ب) مركبات البند (أ) تجاه الإحلال S_N1.

(جـ) 5–برومو–1،3–حلقي الهكساديئن وبرومو حلقي الهكسان، و 3–برومو–حلقي الهكسن، و 1–برومو حلقي الهكسن تجاه نزع هالوجينات الهيدروجين بفعل أساس قوي.

(د) مقرون– ومفروق–2–برومو–1–متيل حلقي الهكسان تجاه نزع هالوجينات الهيدروجين بفعل أساس قوي.

10. عندما يذوب 1،3،5،5–رباعي متيل–1،3–حلقي الهكساديئن في H_2SO_4 المركز البارد، فإن المحلول يبدي انخفاضاً في نقطة التجمد يوافق جسيمين لكل جزيء مذاب من الديئن. عند إضافة الماء إلى المحلول فإن الديئن يتولد كلّية من جديد. كيف تعلل هذه الملاحظات؟ ماذا حدث ولماذا؟

11. يعطي تفاعل البوررة الهيدروجينية ـ الأكسدة 1،2–ثنائي متيل–حلقي البنتن، مقرون–1،2–ثنائي متيل حلقي البنتانول فقط. إذا افترضت أن التفاعل نموذجي ما هي الكيمياء الفراغية للبوررة الهيدروجينية ـ أكسدة؟

12. أجري كل تفاعل من التفاعلات الآتية، وفصلت المنتجات إما بتقطيرها بعناية أو بإعادة بلورتها أو بالطرق الكروماتوغرافية. بيّن عدد الأجزاء التي يمكن جمعها من كل تفاعل. ارسم الصيغة الكيميافراغية للمركب أو المركبات المكونة لكل جزء، بيّن ما إذا كان كل جزء سيكون فعالاً ضوئياً أو غير فعال.

(أ) $C_6H_{12}O_3 \longrightarrow$ (*R*)–3–هيدروكسي حلقي الهكسن $+ KMnO_4$

(ب) $C_6H_{12}O_3 \longrightarrow$ (*R*)–3–هيدروكسي حلقي الهكسن $+ HCO_2OH$

(جـ) $C_3H_3Cl_3 \longrightarrow$ (*S*,*S*)–1،2–ثنائي كلورو حلقي البروبان $+ Cl_2(300°C)$

(د) $C_{10}H_{16}Br_2 \longrightarrow$ 4–متيل حلقي الهكسن الراسيمي $+ Br_2/CCl_4$

(هـ) $C_7H_{14}O + C_7H_{12} \longrightarrow$ (مرتبة ثانية) مفروق–4–متيل–1–برومو حلقي الهكسان $+ OH^-$

13. يعطي مفروق–2–متيل حلقي البنتانول عند تسخينه مع حمض، بصورة رئيسة، 1–متيل حلقي البنتن. وعندما يعالج الكحول نفسه بكلوريد التوزيل:

$$R–O–H + Ts–Cl \longrightarrow R–O–Ts + HCl$$

ثم يعالج بثالثي–بوتوكسيد البوتاسيوم، فإن الألكن الوحيد الناتج هو 3–متيل حلقي البنتن. علل بالتفصيل التباين بين طريقتي الاصطناع.

14. عندما يقوم كلوريد نيو المنتيل بالحذف E2، فإن 2–المنتن يشكل ربع منتج التفاعل (الفقرة 15.13). وحيث أن كلوريد المنتيل يمكن أن يعطي 2–المنتن فقط، يمكننا أن نتوقع أنه يتفاعل بربع معدل سرعة كلوريد نيو المنتيل. غير أنه في الحقيقة، يتفاعل بسرعة قدرها $^1/_{200}$ من سرعة كلوريد نيو المنتيل. وهذا يعني أنه يتفاعل بسرعة قدرها $^1/_{50}$ مما هو متوقع. كيف يمكنك تعليل هذا الحذف البطيء غير العادي في كلوريد المنتيل؟ (استعمل النماذج).

15. تتفاعل توزيلات مقرون–4–ثالثي بوتيل حلقي الهكسيل سريعاً مع NaOEt في EtOH معطية 4–ثالثي–بوتيل حلقي الهكسن. تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز كل من التوزيلات وأيون الإيتوكسيد. وتتفاعل توزيلات مفروق–4–ثالثي بوتيل حلقي الهكسيل، في الشروط نفسها، ببطء معطية الألكن (إضافة إلى 4–ثالثي–بوتيل حلقي هكسيل إتيل الإيتر). تتوقف سرعة التفاعل على تركيز التوزيلات فقط. كيف تعلل هذه الملاحظات؟

16. أعطِ بنى وتسميات المنتجات التي يمكنك توقعها من تفاعل أكسيد الإيتيلين مع:

(أ) H^+ ،H_2O
(ب) OH^- ،H_2O
(جـ) $H^+ + C_2H_5OH$
(د) منتجات (جـ)، H^+
(هـ) H^+ ،$HOCH_2CH_2OH$
(و) منتجات (هـ) + H^+
(ز) HBr اللامائي
(ح) HCN
(ط) HCOOH
(ي) NH_3
(ك) ثنائي إتيل الأمين $C_2H_5–NH–C_2H_5$
(ل) $HC{\equiv}C^-Na^+$

17. يمكن لأكسيد البروبيلين أن يتحول إلى 1،2–البروبان ديول بفعل إما حمض ممدد أو أساس ممدد. عندما يستعمل أكسيد البروبيلين الفعال ضوئياً فإن 1،2–ديول الناتج من الحلمهة الحمضية يكون ذا تدوير يعاكس التدوير الناتج عن الحلمهة القلوية. ما هو التفسير الأكثر احتمالاً لهذه الحقائق؟

18. أعطِ بنى المركبات (C–G) وتشكيلاتها حيث يكون ذلك مناسباً:

(أ) $C(C_6H_{11}OCl) \longleftarrow$ HCl اللامائي + أكسيد حلقي الهكسان
(ب) $D(C_7H_{14}O_2) \longleftarrow$ HCO_2OH + 1–متيل حلقي الهكسن
(جـ) $E(C_4H_{10}O_4) \longleftarrow$ ثم حمض ممدد، $KMnO_4$ محلول قلوي بارد + 3،4–إيبوكسي–1–البوتن الراسيمي
(د) $F(C_4H_{10}O_2) \longleftarrow$ ثم حمض ممدد، OH^- ثم، Cl_2/H_2O + مقرون–2–البوتن
(هـ) $G(C_4H_{10}O_2) \longleftarrow$ مفروق–2–البوتن يعالج كما في (د)

19. بين جميع مراحل الاصطناع المخبري الممكن لكل مما يلي انطلاقاً من الأسيتيلين، والكلوروفورم وثنائي يودو الميتان والأغوال المؤلفة من أربع ذرات كربونية أو أقل مستعملاً أي كواشف لاعضوية ضرورية.

(أ) مقرون–1،2–ثنائي متيل حلقي البروبان.
(ب) مفروق–1،2–ثنائي متيل حلقي البروبان.
(جـ) مقرون–1،2–ثنائي (نظامي–بروبيل) حلقي البروبان.
(د) مفروق–1،1–ثنائي كلورو–2–إتيل–3–متيل حلقي البروبان الراسيمي.

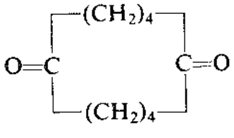
20. صف اختبارات كيميائية بسيطة يمكنك بوساطتها التمييز بين:

(أ) حلقي البروبان والبروبان.
(ب) حلقي البروبان والبروبيلين.
(جـ) 1،2–ثنائي متيل حلقي البروبان وحلقي البنتان.
(د) حلقي البوتان و1–البوتن.
(هـ) حلقي البنتان و1–البنتن.
(و) حلقي البنتان وحلقي البنتن.
(ز) حلقي الهكسانول ونظامي–بوتيل حلقي الهكسان.
(ح) 1،2–ثنائي متيل حلقي البنتن وحلقي البنتانول.
(ط) حلقي الهكسان، حلقي الهكسن، حلقي الهكسانول وبرومو حلقي الهكسان.

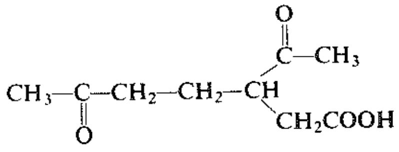
صف بدقة ماذا تفعل وماذا ترى.

21. إذا سمح لـ 1-برومو حلقي الهكسن (يحوي البروم العادي) بالتفاعل مع البروم Br_2 المشع، ثم عولج ثلاثي البروميد الناتج مع أيون اليود، يتشكل 1-برومو حلقي الهكسن الذي يحوي أقل من 0.3% من البروم المشع. وضح ذلك بالتفصيل (انظر المسألة 9، من مسائل نهاية الفصل 10).

22. (أ) يمتص هيدروكربون صيغته $C_{10}H_{16}$ عند هدرجته جزيئاً واحداً من H_2. ما هو عدد الحلقات التي يحويها؟ (ب) يعطي عند التحلل الأوزوني 1،6-حلقي الديكانديون (III). ما هو هذا الهيدروكربون؟



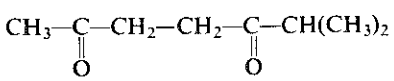
III



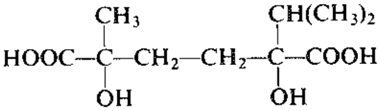
IV

23. يوجد الليمونين $C_{10}H_{16}$ تربين في البرتقال والليمون وقشر الكريفون. يمتص جزيئان من الهيدروجين مشكلاً p- المنتان $C_{10}H_{20}$. تؤدي أكسدة الليمونين بالبرمنغنات إلى تحويله إلى المركب IV. (أ) ما هو عدد الحلقات (إن وجدت) في الليمونين؟ (ب) ما هي البنى التي تتوافق مع منتجات الأكسدة؟ (جـ) مستنداً إلى القاعدة الإيزوبرينية، بيّن ما هي البنية الأكثر احتمالاً لليمونين؟ ولـ p-المنتان؟ (د) تؤدي إضافة جزيء واحد من H_2O إلى تحويل الليمونين إلى كحول. ما هي البنية الأكثر احتمالاً لهذا الكحول؟ (هـ) تعطي إضافة جزيئين من H_2O إلى الليمونين هيدرات التربين. ما هي البنية الأكثر احتمالاً لهيدرات التربين؟

24. α-التربينين $C_{10}H_{16}$ تربين يوجد في زيت الكزبرة. وهو يمتص جزيئين فقط من الهيدروجين مشكلاً p-المنتان $C_{10}H_{20}$. يعطي التحلل الأوزوني لـ α-التربينين الصيغة V، أما تفاعل التشطر بالبرمنغنات فيعطي الصيغة VI.



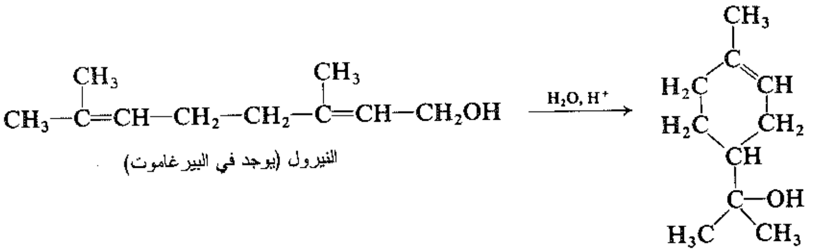
V



VI

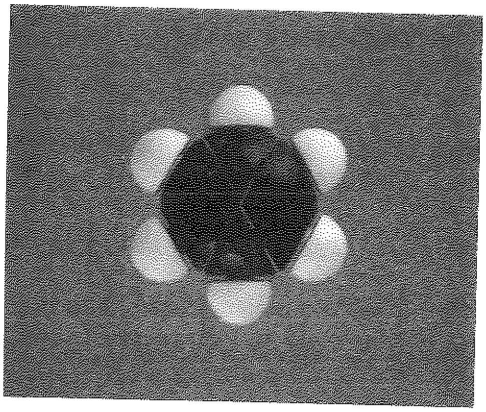
(أ) ما هي الحلقات الموجودة (إن وجدت) في α-التربينين؟ (ب) ما هي البنية الأكثر احتمالاً لـ α-التربينين بناء على منتجات التشطر V و VI والقاعدة الإيزوبرينية؟ (جـ) كيف تعلل وجود زمرتي OH- في VI؟

25. هل تستطيع مستعملاً الكيمياء التي صادفتها سابقاً فقط في اقتراح آلية لتحول النيرول ($C_{10}H_{18}O$) إلى α-تربينول ($C_{10}H_{18}O$) في وجود H_2SO_4 ممدد؟



النيرول (يوجد في البيرغاموت)

α-تربينول



14

العطرية Aromaticity

البنزين *Benzene*

1.14 المركبات الأليفاتية والعطرية Aliphatic and aromatic compounds

وجد الكيميائيون أنه من المفيد تقسيم المركبات العضوية إلى صنفين رئيسين: المركبات الأليفاتية والمركبات العطرية. ولم يعد للمعاني الأصلية لكلمتي أليفاتي (دهني) fatty وعطري fragrant أي أهمية.

المركبات الأليفاتية هي مركبات مفتوحة السلسلة أو هي مركبات حلقية تشبه المركبات مفتوحة السلسلة. إن الأجزاء الهيدروكربونية من المركبات التي درسناها حتى الآن، ما عدا زمرة الفنيل C_6H_5 هي أليفاتية.

المركبات العطرية هي البنزين والمركبات التي تشبه البنزين في سلوكها الكيميائي. والخواص العطرية هي خواص البنزين التي تميزه عن الهيدروكربونات أليفاتية. إن جزيء البنزين حلقة من نوع خاص جداً. وتوجد مركبات معينة، وهي مركبات حلقية أخرى، تبدو مختلفة في بنيتها عن البنزين، ولكنها تسلك سلوكاً مشابهاً للبنزين. ويتضح أن هذه المركبات تشبه البنزين فعلاً، في بنيته وتشكيله الالكتروني الأساسي، وهي عطرية أيضاً.

تقوم الهيدروكربونات الأليفاتية ـ الألكانات والألكنات والألكينات وأقرانها الحلقية ـ بصورة رئيسة، بتفاعلات الإضافة والاستبدال الجذري الحر: الإضافة إلى الروابط المتعددة والاستبدال الجذري الحر عند نقاط أخرى على طول السلسلة الأليفاتية. تحدث نفس هذه التفاعلات كما رأينا سابقاً في الأجزاء الهيدروكربونية للمركبات الأليفاتية الأخرى. تتأثر تفاعلية هذه الأجزاء الهيدروكربونية بوجود زمر وظيفية أخرى. تتأثر تفاعلية هذه الزمر الوظيفية بوجود الأجزاء الهيدروكربونية.

وعلى عكس الهيدروكربونات الأليفاتية، سنجد أن الهيدروكربونات العطرية تتميز بميلها إلى القيام بتفاعلات الاستبدال اللامتجانس. وفضلاً عن ذلك فإن تفاعلات الاستبدال هذه نفسها هي تفاعلات مميزة للحلقات العطرية أينما ظهرت، بغض النظر عن نوع الزمر الوظيفية التي يمكن أن يحويها الجزيء. وهذه الزمر الوظيفية الأخرى تؤثر في تفاعلية الحلقات العطرية، وكذلك فإن الحلقات العطرية تؤثر في تفاعلية هذه الزمر الوظيفية الأخرى.

وفي هذا الفصل سنتفحص الصفة الجوهرية للعطرية. أي كيف تختلف المركبات العطرية في سلوكها عن المركبات الأليفاتية، وما الذي، في بنية كل منها، مسؤول عن جعلها مختلفة بعضها عن بعض. وسنرى في الفصل 15 كيف تحدث هذه التفاعلات العطرية المميزة، وكيف أنها تتأثر بفعل المتبادلات الموجودة على الحلقة العطرية. وسندرس في الفصل 16 وجهة نظر معاكسة، فننظر في التأثيرات المهمة للحلقات العطرية نفسها عندما تسلك سلوك متبادلات تمارس تأثيرها على التفاعلات الجارية في مواضع أخرى من الجزيء.

وفي القسم الباقي من الكتاب سنفعل كما يفعل الكيميائيون العضويون ونتعامل مع الجزيئات الأليفاتية والجزيئات العطرية كليهما، حسب الشكل الذي تبدو فيه الجزيئات أو كما هو الحال الغالب، سنتعامل مع جزيئات هي أليفاتية وعطرية في الوقت نفسه. من المهم ألا نعير التفريق بين المركبات الأليفاتية والعطرية اهتماماً غير لازم. وعلى الرغم من أن هذا التفريق مفيد للغاية، إلا أنه غالباً أقل أهمية من بعض التصنيفات الأخرى، فالتشابه في الخواص بين الحموض الأليفاتية والعطرية، وبين الأمينات الأليفاتية والعطرية، مثلاً، أكثر أهمية من الاختلاف بين هذه الخواص.

2.14 بنيــة البنـزيــن Structure of benzene

من الواضح من تعريف المركبات العطرية أن أي دراسة لكيميائها يجب أن تبدأ بدراسة البنزين. عُرِف البنزين منذ عام 1825، وربما تكون خواصه الفيزيائية والكيميائية قد عرفت جيداً أكثر من أي مركب عضوي مفرد. وعلى الرغم من ذلك فإنه لم تقدم أي صيغة مقنعة للبنزين حتى عام 1931 تقريباً، وكذلك لم يستعمل الكيميائيون العضويون هذه الصيغة إلا بعد عشر أو خمس عشرة سنة من ذلك التاريخ.

ولم تكن الصعوبة تكمن في تعقيد جزيء البنزين، بل في قيود النظرية البنيوية التي لم يكن تطورها قد انتهى بعد. وبما أن فهم بنية البنزين مهمة في دراستنا للمركبات العضوية وفي توسيع معرفتنا للنظرية البنيوية، فسوف نتفحص بالتفصيل الحقائق التي قامت على أساسها بنية البنزين.

3.14 الصيغة الجزيئية. عدد المماكبات. بنية كيكوليه

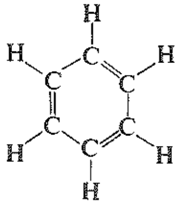
Molecular formula. Isomer number. Kekulé structure

(أ) يملك البنزين الصيغة الجزيئية C_6H_6. وقد عُرف من التحليل العنصري والوزن الجزيئي للبنزين أنه يحتوي على ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين، وكان السؤال المطروح: كيف تترتب هذه الذرات؟

في عام 1858 اقترح أوغست كيكوليه أن ذرات الكربون يمكن أن ترتبط ببعضها مكونة سلاسل. وفي عام 1865 قدم جواباً على سؤال يتعلق بالبنزين، فقال إن هذه السلاسل الكربونية يمكنها أحياناً أن تنغلق مشكلة حلقات، وقد وصف ذلك لاحقاً فقال:

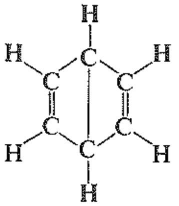
«كنت جالساً أعمل على أحد كتبي، ولكن العمل لم يتقدم، هربت من أفكاري إلى مكان آخر. استدرت بمقعدي نحو النار، وغفوت. ومرة أخرى أخذت الذرات تتراقص أمام عيني. وهذه المرة بقيت المجموعات الأصغر قابعة في خلفية المشهد بتواضع ولكن عيني العقلانية كانت أكبر ذكاء فأخذت تكرر الرؤى التي من هذا النوع، بحيث أمكنني تمييز البنى الأكبر من التهايؤات المتنوعة؛ صفوف طويلة، تكون أحياناً متقاربة ومتوافقة مع بعضها. جميعها تلتوي وتتحول إلى حركة تشبه حركة الأفعى. ولكن انظر! ما هذا؟ إحدى الأفاعي استطاعت الإمساك بذيلها، ودارت الصيغة ساخرة أمام ناظري. وكومضة برق استيقظت... أمضيت بقية الليل أفسر نتائج الفرضية.دعنا نتعلم أن نحلم، وعندئذ ربما نتعلم الحقيقة» ـ أوغست كيكوليه، 1890.

إن بنية البنزين حسب كيكوليه هي إحدى البنى التي نمثلها اليوم بالصيغة I:



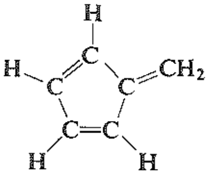
I

صيغة كيكوليه



II

صيغة «ديوار»



III

$CH_3—C≡C—C≡C—CH_3$

IV

$CH_2=CH—C≡C—CH=CH_2$

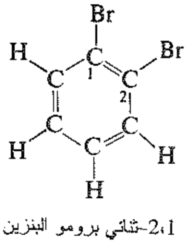
V

تتوافق البنى الأخرى طبعاً مع الصيغة C_6H_6، نذكر منها على سبيل المثال الصيغ II ـ V. ومن بين جميع هذه البنى قبلت بنية كيكوليه بوصفها البنية الأكثر إقناعاً، والدليل على ذلك كان من النوع المألوف لدينا سابقاً وهو عدد المماكبات isomer number (الفقرة 2.4).

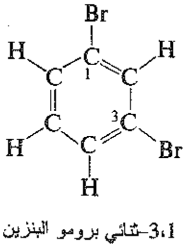
(ب) يعطي البنزين منتجاً واحداً فقط أحادي الاستبدال C_6H_5Y. فعندما تحل ذرة بروم محل ذرة هيدروجين يتشكل برومو البنزين C_6H_5Br أي مركب واحد فقط؛ وبصورة مشابهة يتكون كلورو بنزين C_6H_5Cl واحد فقط أو نترو بنزين $C_6H_5NO_2$ واحد فقط... إلخ. وهذه الحقيقة تضع قيداً صارماً لبنية البنزين، فكل هيدروجين منه يجب أن يكون مكافئاً تماماً لأي هيدروجين آخر، حيث أن إبدال أي هيدروجين منها يعطي المنتج نفسه.

فالبنية V، مثلاً، يجب إذن رفضها، لأنها تعطي مشتقين متماكبين من أحادي البروم، المركب 1-برومو والمركب 2-برومو، إذ أن جميع الهيدروجينات في V ليست متكافئة. تظهر لنا مناقشة مشابهة أن البنيتين II و III ليستا مقنعتين. (ما هو عدد المنتجات أحادية الاستبدال التي تعطيها كل بنية؟) تبقى البنيتان I و IV من بين جميع البنى الأخرى كاحتمالات ممكنة.

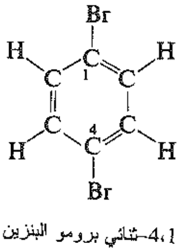
(جـ) يعطي البنزين ثلاثة مماكبات ثنائية الاستدال، $C_6H_4Y_2$ أو C_6H_5YZ. فهو يعطي ثلاثة مماكبات فقط من ثنائي برومو البنزين $C_6H_4Br_2$، وثلاثة من كلورو نترو البنزين $C_6H_4ClNO_2$... إلخ. وهذه الحقيقة ستحدد خيارنا من حيث البنية، فالبنية IV، مثلاً، يجب أن ترفض في الحال. (ما هو عدد المنتجات ثنائية الاستبدال التي يمكن أن تعطيها البنية IV؟). يبدو من الوهلة الأولى أن البنية I تتوافق مع الحقيقة الجديدة وهذا يعني أننا نتوقع ثلاثة مشتقات ثنائي برومو متماكبة، وهي المركبات 1،2- و 1،3- و 1،4-ثنائي برومو، وفيما يلي صيغها:



1،2-ثنائي برومو البنزين

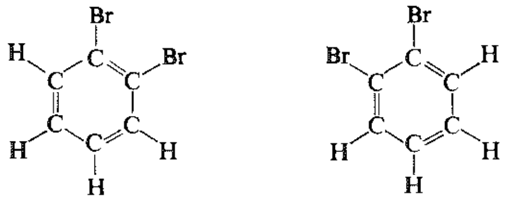


1،3-ثنائي برومو البنزين



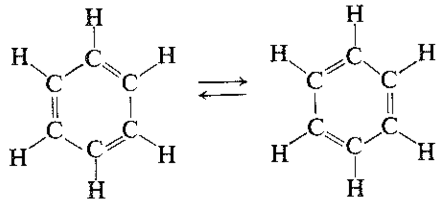
1،4-ثنائي برومو البنزين

يظهر تفحص البنية I عن قرب، إمكانية تشكل مماكبين 2،1-ثنائي برومو VI و VII يختلفان عن بعضهما بموضع البروم بالنسبة للروابط المزدوجة.

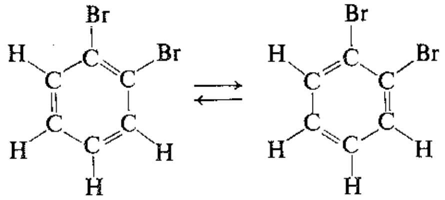


VI VII

إلا أن كيكوليه تصور جزيء البنزين شيئاً ديناميكياً: «... ودارت الصيغة ساحرة أمام ناظري...» لقد وصفه بدلالة البنيتين VIII و IX اللتين يتناوب بينهما جزيء البنزين. والنتيجة التي خلص إليها كيكوليه هي أن المركبين 2،1-ثنائي برومو البنزين (VI و VII) يكونان في حالة توازن سريع، ولذلك يكون من الصعب فصلهما.



VIII IX



VI VII

وبعد ذلك، عندما أصبحت فكرة التوتوميريا (الفقرة 10.12) معروفة افتُرض أن «تناوب» كيكوليه وصل بصورة جوهرية إلى التوتوميريا.

من جهة أخرى اعتقد البعض أن كيكوليه قد توقع بالحدس قبل 75 سنة مفهومنا الجديد بشأن عدم توضع الالكترونات، ورسم الصورتين VIII و IX - وهذا ما سنفعله نحن أيضاً — كتمثيل تقريبي لشيء لا يمكن لوحده أن يمثل بنية البنزين بشكل مُرضٍ. لقد أصبحت عبارة «بنية كيكوليه» تعني جزيئاً افتراضياً ذا روابط أحادية ومزدوجة متناوبة، تماماً كما أصبحت عبارة «بنزين ديوار» تعني أن البنية II التي ابتكرها جيمس ديوار عام 1867، أصبحت مثالاً يشير إلى أن البنزين ليس كذلك.

4.14 استقرار الحلقة البنزينية. تفاعلات البنزين

Stability of the benzene ring. Reactions of benzene

عللت بنية كيكوليه، عندئذ، بصورة مرضية الحقائق (أ) و (ب) و (جـ) في الفقرة 3.14. غير أن هناك عدداً من الحقائق لم تعللها هذه البنية. كانت غالبية هذه الحقائق غير المفسرة تبدو أنها متعلقة بالاستقرار غير العادي للحلقة البنزينية. وقد وجد البرهان الأكثر إثارة على هذا الاستقرار في التفاعلات الكيميائية للبنزين.

(د) يخضع البنزين لتفاعلات الاستبدال أكثر من تفاعلات الإضافة. وصيغة كيكوليه للبنزين هي الصيغة التي يمكننا تسميتها حلقي الهكساترين. إذ يمكننا أن نتوقع أن يخضع حلقي الهكساترين الذي يشبه كثيراً حلقي الهكساديئن وحلقي الهكسن لتفاعلات الإضافة المميزة للبنية الألكنية بسرعة. إلا أن الأمثلة الواردة في الجدول 1.14 تبين أن الأمر ليس كذلك؛ ففي الشروط التي يخضع فيها الألكن بسهولة لتفاعلات الإضافة فإن البنزين إما أن لا يتفاعل كلية أو أن يتفاعل ببطء شديد.

الجدول 1.14 : حلقي الهكسن المقابل للبنزين.

الكاشف	ما يعطي حلقي الهكسن	ما يعطي البنزين
$KMnO_4$ محلول مائي ممدد بارد	أكسدة سريعة	لا يحدث تفاعل
Br_2/CCl_4 (في الظلام)	إضافة سريعة	لا يحدث تفاعل
HI	إضافة سريعة	لا يحدث تفاعل
$H_2 + Ni$	هدرجة سريعة عند 25°س، 25 ليبرة/إنش^2	هدرجة بطيئة عند 100 - 200°س، 1500 ليبرة/إنش^2

وبدلاً من تفاعلات الإضافة، فإن البنزين يقوم بمجموعة جديدة من التفاعلات تتضمن الاستبدال substitution. وفيما يلي أكثر هذه التفاعلات أهمية:

تفاعلات البنزين

1. النترتة: نوقشت في الفقرة 8.15.

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$$

نترو البنزين

2. السلفنة: نوقشت في الفقرة 9.15.

$$C_6H_6 + HOSO_3H \xrightarrow{SO_3} C_6H_5{-}SO_3H + H_2O$$

حمض بنزين السلفونيك

3. الهلجنة: نوقشت في الفقرة 11.15.

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{Fe} C_6H_5{-}Cl + HCl$$

كلورو البنزين

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{Fe} C_6H_5{-}Br + HBr$$

برومو البنزين

4. الألكلة لفريدل ـ كرافت: نوقشت في الفقرتين 10.15 و 7.16.

$$C_6H_6 + RCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{–}R + HCl$$

ألكيل البنزين

5. الأسيلة لفريدل ـ كرافت. نوقشت في الفقرة 5.18.

$$C_6H_6 + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{–}COR + HCl$$

كلوريد الأسيل كيتون

■

في كل من هذه التفاعلات حلت ذرة أو زمرة مكان ذرة من ذرات هيدروجين البنزين. ويستطيع المنتج نفسه أن يعاني استبدالاً لاحقاً من نفس النوع؛ إن حقيقة كون المنتج يحتفظ بالخواص المميزة للبنزين تشير إلى أنه ما زال يحتفظ بالبنية المميزة للبنزين.

لقد ظهر أن البنزين يقاوم الإضافة، التي تستدعي تحطيم المنظومة الحلقية البنزينية، في حين يخضع بسهولة للاستبدال، الذي يبقي على المنظومة الحلقية للبنزين.

5.14 استقرار الحلقة البنزينية. حرارات الهدرجة والاحتراق

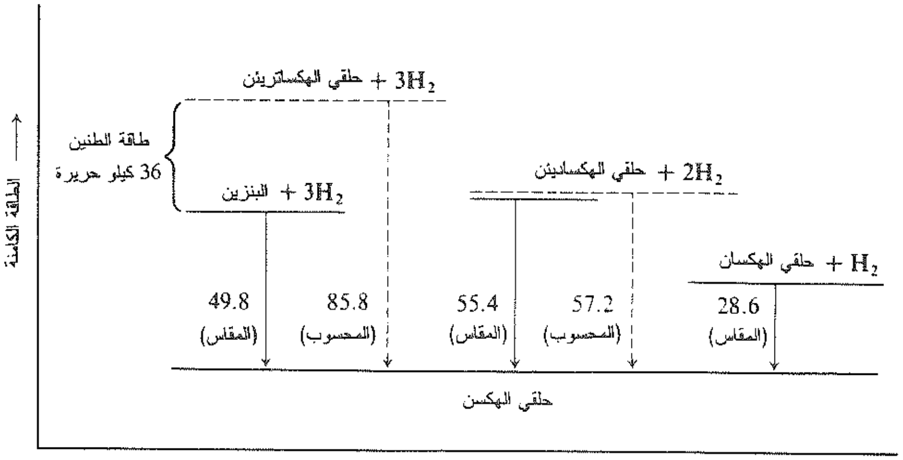
Stability of the benzene ring. Heats of hydrogenation and combustion

إضافة إلى الدلائل الوصفية التي تشير إلى أن البنزين أكثر استقراراً مما نتوقع أن يكونه حلقي الهكساتريئن، فإنه توجد معطيات كمية تبين كيف أن البنزين أكثر استقراراً.

(هـ) وجد أن حرارتي هدرجة البنزين واحتراقه أقل مما هو متوقع. لنتذكر أن حرارة الهدرجة هي كمية الحرارة المنطلقة عند هدرجة مول واحد من المركب غير المشبع. وقد وجد أنها تساوي في غالبية الحالات 28 ـ 30 كيلو حريرة من أجل كل رابطة مزدوجة يحويها المركب. عندئذ ليس مستغرباً أن يكون لحلقي الهكسن حرارة هدرجة تساوي 28.6 كيلو حريرة، وأن يكون لحلقي الهكساديئن حرارة هدرجة تساوي ضعف الأولى تقريباً (55.4 كيلو حريرة).

يمكننا أن نتوقع بشكل منطقي أن تكون حرارة هدرجة حلقي الهكساتريئن أكثر بثلاث مرات تقريباً مما هي في حالة الهكسن أي تساوي 85.8 كيلو حريرة. وفي الحقيقة فإن قيمة حرارة هدرجة البنزين تساوي (49.8 كيلو حريرة)، أي أنها أقل من القيمة المتوقعة بـ 36 كيلو حريرة.

يمكن رؤية ذلك بسهولة بواسطة مخطط الطاقة (الشكل 1.14) الذي يمثل فيه ارتفاع الخط الأفقي محتوى الجزيء من الطاقة الكامنة ويمثل الخط المتقطع القيم المتوقعة القائمة على ثلاث خطوات متساوية كل منها 28.6 كيلو حريرة. إن الناتج النهائي حلقي الهكسن يبقى نفسه في كل الحالات الثلاث.



الشكل 1.14 : حرارة هدرجة واستقرار: البنزين وحلقي الهكسادين وحلقي الهكسن

الحقيقة التي تقول أن البنزين يطلق طاقة أقل بـ 36 كيلو حريرة مما هو متوقع يعني أن البنزين يحتوي على طاقة أقل بـ 36 كيلو حريرة مما هو متوقع. وبكلمات أخرى، فإن البنزين أكثر استقراراً مما نتوقع أن يكونه حلقي الهكساترين بـ 36 كيلو حريرة. أما حرارة احتراق البنزين فهي أخفض مما هو متوقع أيضاً، وبالمقدار نفسه تقريباً.

مسألة 1.14 عين من الشكل 1.14 قيم ΔH لكل من التفاعلين التاليين:

(أ) البنزين + H2 ⟵ 3،1–حلقي الهكسادين

(ب) 3،1–حلقي الهكساترين + H_2 ⟵ حلقي الهكسن

مسألة 2.14 وجد أن حرارة الاحتراق المقاسة تجريبياً لعدد كبير من المركبات العضوية تتوافق إلى درجة كبيرة مع القيم المحسوبة وذلك بافتراض مساهمات معينة ومتميزة من كل نوع من الروابط، نذكر منها على سبيل المثال 54.0 كيلو حريرة لكل رابطة C–H، و 49.3 كيلو حريرة لكل رابطة C–C، و 117.4 كيلو حريرة لكل رابطة C=C (مقرون –1،2–ثنائي الاستبدال). (أ) بناء على ما تقدم ما هي حرارة الاحتراق المحسوبة لحلقي الهكساترين؟ (ب) كيف يمكن مقارنة هذا مع القيمة المقاسة للبنزين والتي تساوي 789.1 كيلو حريرة؟

6.14 أطوال الروابط C–C في البنزين Carbon–carbon bond lengths in benzene

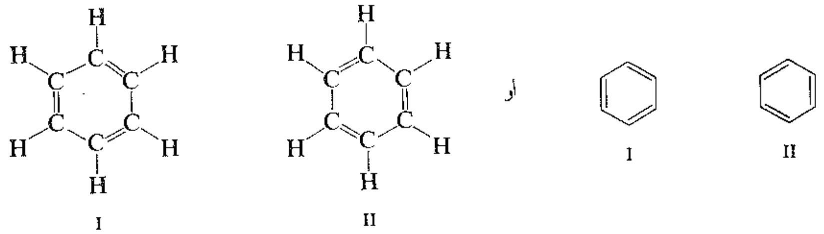
(و) جميع الروابط كربون ـ كربون في البنزين متكافئة وهي في الوسط من حيث الطول بين الروابط الأحادية والمزدوجة. وقد وجد أن الروابط المزدوجة كربون ـ كربون في تشكيلة واسعة من المركبات تساوي 1.34 Å تقريباً. أما الروابط الأحادية كربون ـ كربون، التي ترتبط فيها النوى بزوجين فقط من الالكترونات فتكون أطول بصورة ملحوظة وهي تساوي 1.53 Å في الإيتان، وتبلغ 1.50 Å في البروبيلين و 1.48 Å في 1،3–البوتاديئن.

فإذا كان يوجد، فعلاً، في البنزين ثلاث روابط أحادية وثلاث روابط مزدوجة، كما في بنية كيكوليه يمكننا أن نتوقع وجود ثلاث روابط قصيرة (1.34 Å) وثلاث روابط طويلة (1.48 Å كما في 1،3–بوتاديئن). وفعلاً أظهرت دراسات الانعراج بأشعة X أن الروابط كربون ـ كربون الست في البنزين متكافئة ويبلغ طول كل منها 1.39 Å، وهي بهذا تكون وسطاً بين الروابط الأحادية والمزدوجة.

7.14 البنية الطنينية للبنزين Resonance structure of benzene

لم يستعمل الكيميائيون بنية كيكوليه للبنزين حتى وقت متأخر (حتى عام 1945) على الرغم من أنها لم تكن مرضية لهم. أما البنية التي قبلت حديثاً فلم تكن نتاج اكتشاف حقائق جديدة عن البنزين، بل كانت نتيجة توسع النظرية البنيوية وتعديلها. وهذا التوسع هو مفهوم الطنين (الفقرة 6.11).

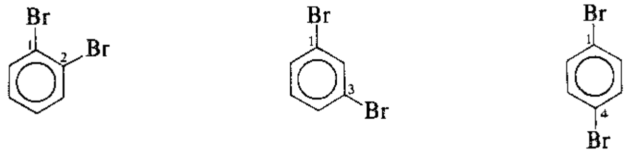
تتوافق صيغتا كيكوليه I و II، اللتان تعرفنا عليهما مع شروط الطنين، وهي أن البنى تختلف عن بعضها باختلاف ترتيب الالكترونات فقط.



يعد البنزين هجيناً للبنيتين I و II. وبما أن I و II متكافئتان تماماً، لذلك تتميزان بالاستقرار نفسه، وبالتالي تقدمان مساهمتين متكافئتين في بنية الهجين. وكذلك بما أن I و II متكافئتان تماماً، فإن الاستقرار الناتج عن الطنين يجب أن يكون كبيراً.

أصبحت الآن الخواص المميزة للبنزين قابلة للتفسير. فأطوال الروابط الست متماثلة لأن الروابط الست متماثلة، وكل منها تكافئ رابطة ونصف الرابطة وطولها 1.39 Å، تكون وسطاً بين طولي الرابطتين الأحادية والمزدوجة.

عندما أصبح معروفاً أن الروابط كربون ـ كربون في البنزين متكافئة لم تعد هناك صعوبة في تعليل عدد المنتجات المتماكبة ثنائية الاستبدال. من الواضح أنه يجب أن يكون عددها ثلاثة فقط، وهو ما يتوافق مع التجربة.



1،2-ثنائي برومو البنزين   1،3-ثنائي برومو البنزين   1،4-ثنائي برومو البنزين

وأخيراً، فإن الاستقرار غير العادي للبنزين ليس تماماً غير عادي. بل هو ما يمكن توقعه من هجين من بنى متكافئة. وما القيمة 36 كيلو حريرة وهي قيمة الطاقة التي لا يحويها البنزين، مقارنة بحلقي الهكساتريئن، إلا طاقة الطنين، وإن الاستقرار الطنيني الذي قيمته 36 كيلو حريرة هو المسؤول عن مجموعة جديدة من الخواص ندعوها الخواص العطرية.

تحول تفاعلات الإضافة الألكن إلى مركب مشبع أكثر استقراراً. تترافق هدرجة حلقي الهكسن، مثلاً، بانطلاق 28.6 كيلو حريرة، وهذا يعني أن المنتج يقع على سلم الطاقة أدنى من المواد المتفاعلة بمقدار 28.6 كيلو حريرة (الشكل 1.14).

غير أن الإضافة تحول البنزين إلى منتج أقل استقراراً، وذلك بتحطيم منظومة البنزين الحلقية المستقرة طنينياً. فطبقاً

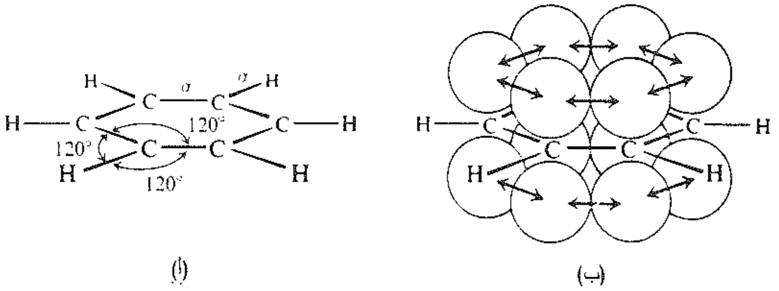
للشكل 1.14 تتطلب المرحلة الأولى من هدرجة البنزين، مثلاً، 5.6 كيلو حريرة لتحويل البنزين إلى حلقي الهكساديئن الأقل استقراراً. ونتيجة لما سبق، فإنه من السهل لتفاعلات البنزين أن تسلك طريقاً مختلفاً لا تتغير فيه المنظومة الحلقية، وهذه هي تفاعلات الاستبدال.

(ليست هذه تماماً القصة كلها، إذ أننا سنرى في الفقرة 10.14 أن ثمة عاملاً إضافياً إلى جانب الطنين ضرورياً لجعل البنزين يسلك السلوك الذي لاحظناه).

8.14 الصورة المدارية للبنزين Orbital picture of benzene

أمكن الحصول على صورة أكثر تفصيلاً لجزيء البنزين، عن طريق الأخذ في الحسبان المدارات الرابطة فيه.

بما أن كل كربون يرتبط مع ثلاث ذرات أخرى، فإن الكربون يستعمل مداراته الـ sp^2 (كما في الإيتيلين، الفقرة 2.8). تتوضع هذه المدارات في المستوي نفسه الذي تقع فيه نواة الكربون وتتجه نحو زوايا مثلث متساوي الأضلاع. إذا رتبنا ذرات الكربون الست والهيدروجينات الستة في البنزين لنسمح بتراكب أعظمي لهذه المدارات، فإننا نحصل على البنية الظاهرة في الشكل 2.14أ.



الشكل 2.14 : جزيء البنزين (أ) تظهر الروابط σ فقط. (ب) المدارات p تتراكب لتشكيل الروابط π.

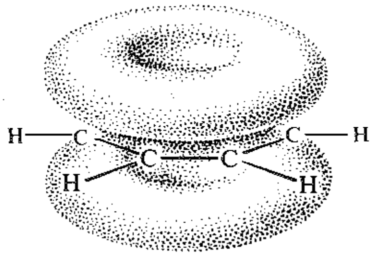
إن جزيء البنزين مستوٍ، وتتوضع كل ذرة كربون وكل ذرة هيدروجين فيه في المستوي نفسه. وهو جزيء متناظر جداً ترتبط فيه ذرات الكربون صانعة فيما بينها زوايا تساوي زوايا المسدس النظامي وتساوي كل منها 120°. وكل مدار رابطي فيه متناظر أسطوانياً حول الخط الواصل بين النوى، وهذه الروابط يطلق عليها اسم الروابط σ التي مر ذكرها سابقاً.

إن وصف هذا الجزيء لم يكتمل بعد، فهناك الكترونات ستة لم تؤخذ في الحسبان بعد. ويوجد إضافة إلى المدارات الثلاثة التي استعملت لدى كل ذرة كربون مدار رابع هو مدار p. وكما نعلم فإن المدار p يتألف من انتفاخين يقع أحدهما فوق مستوي المدارات الثلاثة الأخرى، بينما يقع الآخر تحته، أي أنه يقع فوق مستوي الحلقة وتحتها، ويكون مشغولاً بالكترون وحيد.

وبصورة مشابهة لما يحصل في الإيتيلين فإن المدار p لدى إحدى ذرات الكربون يتراكب مع المدار p لدى ذرة الكربون المجاورة، وهذا يسمح للالكترونات بالتزاوج، مما يؤدي إلى تشكيل مدار π إضافي (انظر الشكل 2.14ب). غير أن التراكب هنا ليس محدوداً بزوجين من المدارات p، كما هو الحال في الإيتيلين، بل إن المدار p لدى أي ذرة كربون يتراكب بصورة متكافئة مع المدارين p لدى ذرتي الكربون كليهما، المرتبطتين بها. يتشكل نتيجة لذلك

سحابتان الكترونيتان مستمرتان لهما شكل الكعكة تقع إحداهما فوق مستوي ذرات الكربون، بينما تقع الأخرى تحته (انظر الشكل 3.14).

وكما هو الحال في جذر الألليل، يحصل تراكب المدارات p في كلا الاتجاهين، وينتج عن ذلك مشاركة من كل الكترون في عدة روابط، وهذا يتوافق مع تصورنا عن الجزيء بصفته هجيناً طنينياً لبنيتين.

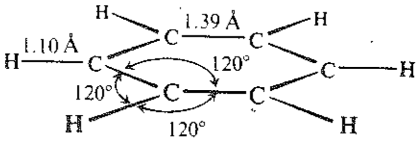


الشكل 3.14 : جزيء البنزين: السحابتان π فوق مستوي الحلقة وتحتها

مرة أخرى نجد أن عدم توضع الالكترونات π، أي مشاركتها في عدة روابط، هو ما يجعل الجزيء أكثر استقراراً.

يجب أن يوجد ثلاثة مدارات لاستيعاب الالكترونات الستة (الفقرة 5.28). والمحصلة النهائية هي السحابتان π المتناظرتان، اللتان وصفناهما.

تظهر الطريقة المدارية أهمية استوائية حلقة البنزين. فالحلقة منبسطة لأن الزوايا الرابطية المثلثية للكربون ذي التهجين sp^2 تتوافق مع زوايا المسدس النظامي °120. وهذا الانبساط هو الذي يسمح بتراكب المدارات p في الاتجاهين كليهما، مما يؤدي إلى عدم التوضع والاستقرار.



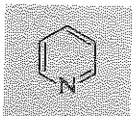
الشكل 4.14 : جزيء البنزين: الشكل والحجم

تتوافق الحقائق مع الصورة المدارية لجزيء البنزين، وقد أظهرت أشعة X والانعراج الالكتروني أن البنزين جزيء منبسط تماماً ومتناظر وتكون جميع الروابط كربون ـ كربون فيه متكافئة، كما تكون جميع زواياه الرابطية مساوية °120 (انظر الشكل 5.14).

وكما سنرى أن الخواص الكيميائية للبنزين تتوافق تماماً مع ما يمكن أن نتوقعه من هذه البنية. وعلى الرغم من عدم التوضع فإن الالكترونات π أضعف ارتباطاً من الالكترونات σ. وهكذا فإن الالكترونات π تكون، بخاصة، متاحة أكثر للكاشف الذي يبغي الالكترونات، أي أن التفاعلات النموذجية للبنزين هي تلك التفاعلات التي يستخدم فيها البنزين بوصفه مصدراً للالكترونات من أجل الكواشف الالكتروفيلية (الحمضية). وبسبب الثبات الطنيني للحلقة البنزينية، فإن هذه التفاعلات تؤدي إلى الاستبدال، الذي تبقى فيه الحلقة البنزينية محتفظة بخاصتها العطرية.

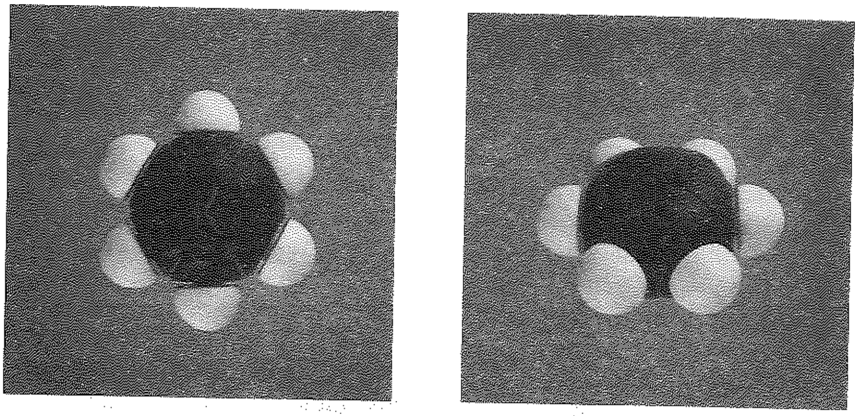
مسألة 3.14 طاقة تفارق الرابطة اللامتجانسة كربون ـ هيدروجين (110 كيلو حريرة) هي أكبر بصورة ملحوظة مما هي عليه في حلقي الهكسان. بيّن استناداً إلى الصورة المدارية للبنزين ما هو العامل الذي يمكن أن يكون مسؤولاً عن ذلك. ما هو الدليل الفيزيائي الذي يدعم إجابتك؟ (انظر إلى الشكل 4.14 وانظر الفقرة 4.8).

مسألة 4.14 جزيء البيريدين C_5H_5N مستوٍ. جميع زواياه الرابطية تساوي 120°. تبلغ أطوال جميع روابطه كربون ـ كربون 1.39 Å، كما يبلغ طولا الرابطتين كربون ـ نتروجين فيه 1.39 Å. وتكون حرارة الاحتراق المقاسة أقل بـ 23 كيلو حريرة من المحسوبة بالطريقة المذكورة في المسألة 2.14. يعاني البيريدين تفاعلات استبدال مثل النترجة والسلفنة (الفقرة 4.14). (أ) هل البيريدين يمثل تمثيلاً مناسباً بالصيغة I؟ (ب) علل خواص البيريدين على أساس كل من البنية ذات الروابط التكافؤية والبنية المدارية. (تأكد من إجابتك بمراجعة الفقرة 6.30).



I

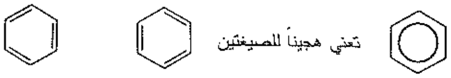
مسألة 5.14 وجد باستعمال الانعراج الالكتروني أن لمركب البورازول $B_3N_3H_6$ بنية حلقية منبسطة تكون فيها ذرات البور والنتروجين متناوبة، وتكون جميع أطوال الروابط بور ـ نتروجين فيها هي نفسها. (أ) كيف يمكنك تمثيل البورازول ببنى تكافؤية الارتباط؟ (ب) كيف يمكنك تمثيلها بعبارات مدارية؟ (جـ) ما هو عدد الالكترونات π الموجودة فيه؟ وما هي الذرات التي أتت منها؟



الشكل 5.14 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي. نموذج البنزين: منظران. يعد البنزين مثل حلقي الهكسان (الشكل 5.13) خلقاً رائعاً، فهو منبسط ومحكم ومتناظر ومستقر، الأمر الذي يجعله نموذجاً لصنف كامل من الجزيئات العضوية،و هنا أيضاً يكون الكمال المعماري نتيجة مصادفة سعيدة، فذرات الكربون الست تشكل مسدساً توافق زواياه تماماً زوايا المثلث. توفر الكربونات الستة ستة الكترونات π والعدد ستة هو العدد «السحري» من الالكترونات π، كما سنرى.

9.14 تمثيل الحلقة البنزينية Representation of the benzene ring

سنمثل الحلقة البنزينية للسهولة بمسدس منتظم يحوي في داخله حلقة (I)؛ ومفهوم أن هناك ذرة هيدروجين ترتبط إلى كل زاوية في المسدس ما لم يدل على ارتباطها بذرة أو زمرة أخرى.



III II I

تمثل الصيغة I هجيناً طنينياً لبنيتي كيكوليه II و III. وتمثل الخطوط المستقيمة فيها الروابط σ التي تصل ذرات الكربون. أما الدائرة فتمثل سحابة الالكترونات π الستة اللامتوضعة. (من وجهة نظر أخرى، فإن الخطوط المستقيمة تمثل روابط أحادية أما الدائرة فتمثل أنصاف روابط إضافية).

الصيغة I مفيدة، بخاصة، في تمثيل الحلقة البنزينية لأنها تؤكد على تكافؤ الروابط كربون ــ كربون المختلفة. أما وجود الحلقة فيميز حلقة البنزين عن حلقة حلقي الهكسان، التي تمثل اليوم، بصورة عامة، على هيئة مسدس مستوٍ.

لا يوجد اتفاق كلي بين الكيميائيين بشأن كيفية تمثيل الحلقة البنزينية. وعلى الطلاب أن يتوقعوا، غالباً، واحدة من صيغتي كيكوليه. وللتمثيل المعتمد في هذا الكتاب فوائد معينة، وقد أصبح استعماله واسع الانتشار. ومن المثير للاهتمام أن هناك تمثيلاً مشابهاً يعود إلى عام 1899 اقترحه تييل من جامعة ميونيخ، وفيه تستعمل دائرة منقطة لتمثيل الروابط الجزئية (التكافؤات الجزئية partial valences).

10.14 الخاصة العطرية. قاعدة 4*n* + 2 لهيوكل

Aromatic character. The Hückel 4*n* + 2 rule

كنا قد عرفنا المركبات العطرية بأنها مشابهات للبنزين، ولكن قبل الكلام عن عطرية المركب، يجب علينا أن نعرف أي خواص مميزة للبنزين يجب على المركب أن يمتلكها. يوجد إلى جانب المركبات الحاوية حلقات بنزينية عدد كبير من المواد التي تدعى عطرية، على الرغم من أن بعضها يحمل ظاهرياً بعض التشابه مع البنزين.

ما هي عموماً الخواص التي تميز المركبات العطرية؟

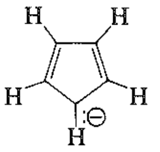
من وجهة النظر التجريبية، فإن المركبات العطرية هي المركبات التي تقودنا صيغها الجزيئية إلى توقع درجة عالية من عدم الإشباع، ومع ذلك فإنها تقاوم تفاعلات الإضافة المميزة، عموماً، للمركبات غير المشبعة. وبدلاً من ذلك فقد وجدنا غالباً أن هذه المركبات العطرية تقوم بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي مثل تلك التي تحدث في البنزين. إن مقاومة تفاعلات الإضافة هذه يمكن أن نعزوها إلى الاستقرار غير العادي، الذي يتجلى في حرارات الهدرجة المنخفضة وحرارات الاحتراق المنخفضة. تحتوي المركبات العطرية، عموماً، على حلقات خماسية أو سداسية أو سباعية، وعند تفحصها بطرائق فيزيائية نجد أنها جزيئات منبسطة (أو منبسطة تقريباً). تظهر بروتوناتها الانزياحات الكيميائية نفسها، التي تظهرها بروتونات البنزين ومشتقاته في مطيافية NMR (الفقرة 11.17).

أما من وجهة النظر النظرية، فإن كون المركب عطرياً فإنه يجب أن يحوي جزيئه سحابات حلقية من الكترونات π غير متوضعة تقع أعلى مستوى الجزيء وأسفله. وأكثر من ذلك يجب أن تحوي السحابات π ما مجموعه π(4*n*+2) الكتروناً. وهذا يعني أنه من أجل تعيين درجة الاستقرار التي تميز المركب العطري، فإن عدم التوضع وحده لا يكفي، إذ يجب أن يوجد في الجزيء عدد معين من الالكترونات π وهو 2 أو 6 أو 10... إلخ. وهذا المطلب الذي يدعى بقاعدة 4*n*+2 أو قاعدة هيوكل (إيريك هيوكل من معهد الفيزياء النظرية في شتوتغارت) يقوم على مبادئ ميكانيك الكم، ويتطلب ملء المدارات المختلفة التي تشكل سحابة الالكترونات π (الفقرة 6.28). وقد دعمت الحقائق قاعدة هيوكل بقوة.

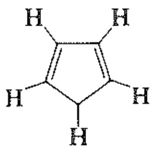
دعنا ننظر إلى بعض الأدلة التي تدعم قاعدة هيوكل. فالبنزين يملك ستة الكترونات π أي ما يسمى بالسداسية العطرية aromatic sextet. والعدد 6 يعني، طبعاً، عدد هيوكل الموافق لـ n = 1. سنصادف إلى جانب البنزين وأقرانه (النفتالين والانتراسين والفينانترين، الفقرة 12.14) سنصادف عدداً من المركبات الحلقية غير المتجانسة (الفصل 30)

ومن الواضح أنها عطرية، وهذه الحلقات غير المتجانسة العطرية التي سنراها هي الوحيدة التي يمكنها تقديم سداسية الكترونية عطرية.

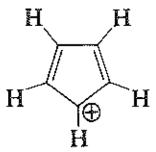
لنتمعن في المركبات الستة التالية، التي يمثل كل منها بنية مساهمة وحيدة:



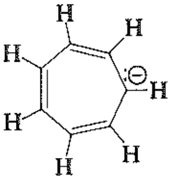
أنيون حلقي البنتاديئنيل
ستة الكترونات π
(عطري)



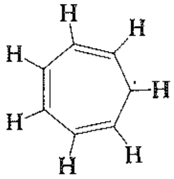
جذر حلقي البنتاديئنيل
خمسة الكترونات π



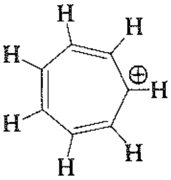
كاتيون حلقي البنتاديئنيل
أربعة الكترونات π



أنيون حلقي الهبتاترينيل
ثمانية الكترونات π



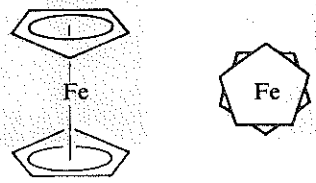
جذر حلقي الهبتاتريئنيل
ستة الكترونات π



كاتيون حلقي الهبتاتريئنيل
(أيون التروبيليوم)
ستة الكترونات π
(عطري)

إن كل جزيء هجين لخمس أو سبع من البنى المتكافئة التي لها شحنة أو الكترون فردي عند كل كربون. هناك مركبان فقط من أصل هذه المركبات الستة يظهران دليلاً على استقرار غير عادي، وهما أنيون حلقي البنتاديئنيل وكاتيون حلقي الهبتاتريئنيل (أيون التروبيليوم tropylium ion).

يعد الهيدروكربون حلقي البنتاديئن حمضاً قوياً بصورة غير عادية $k_a = 10^{-15}$، وهذا يشير إلى أن فقدان أيون هيدروجين يعطي، بخاصة، أنيوناً مستقراً. (وهو يعد حمضاً أقوى كثيراً من حلقي الهبتاتريئن $k_a = 10^{-45}$، على الرغم من حقيقة أن الأخير يعطي أنيوناً مستقراً نتيجة إسهام سبع بنى طنينية). أما ثنائي حلقي بنتاديئنيل الحديد (الفيروسين ferrocene)، $[(C_5H_5)^-]_2Fe^{2+}$، فهو جزيء مستقر أطلق عليه اسم «الشطيرة sandwich»، تتوضع ذرة الحديد فيه بين حلقتين خماسيتين منبسطتين. أطوال جميع الروابط فيه 1.4 Å. وتخضع حلقتا الفيروسين إلى نوعين نموذجيين من تفاعلات الاستبدال وهما السلفنة وتفاعل فريدل ـ كرافت.

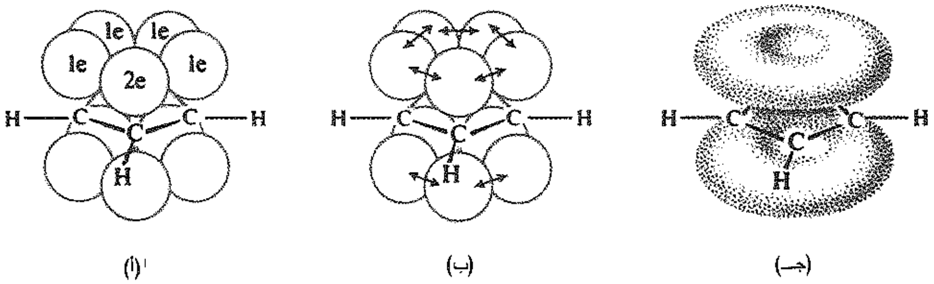


الفيروسين

من جهة أخرى، فإن من بين مشتقات حلقي الهبتاتريئنل فإن الكاتيون هو الذي يكون غير اعتيادي. ينصهر بروميد التروبيليوم C_7H_7Br عند 200°س، وهو ذواب في الماء، ولكنه غير ذواب في المذيبات غير القطبية، كما أنه يعطي رواسب سريعة من AgBr عند معالجته بنترات الفضة. وهذا سلوك قوي لبروميد عضوي، يؤكد بقوة أننا نتعامل، حتى

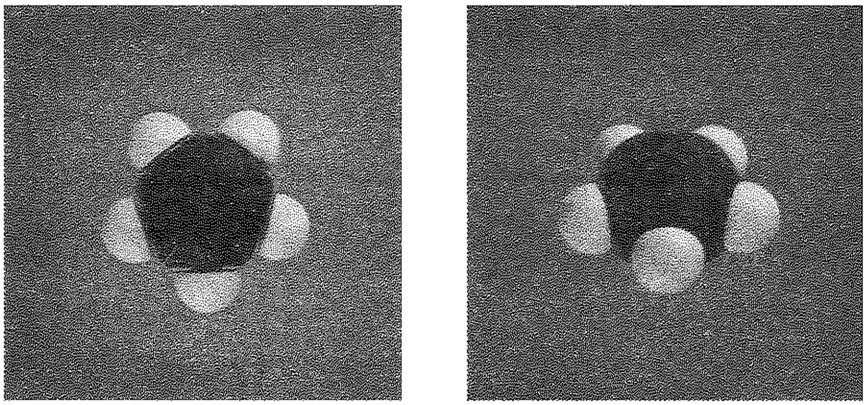
في الحالة الصلبة، مع مركب أيوني R^+Br^- يعد كاتيونه، فعلاً، كربوكاتيوناً مستقراً.

لندرس التشكيل الالكتروني لأنيون حلقي البنتاديئنيل (الشكل 6.14). ترتبط فيه كل ذرة كربون تهجينها مثلثي برابطة σ إلى ذرتي كربون أخريين وهيدروجين واحد.



الشكل 6.14 : أنيون حلقي البنتاديئنيل. (أ) المدار p في إحدى ذرات الكربون يحوي الكترونين، أما المدار p لدى كل ذرة من ذرات الكربون الأخرى فيحتوي على الكترون واحد. (ب) تراكب المدارات p لتشكيل روابط π. (جـ) سحابتان الكترونيتان π تقع إحداهما فوق مستوي الحلقة والأخرى تحته. يحوي هذا الأنيون ما مجموعه ستة من الالكترونات π التي تشكل السداسية العطرية.

والحلقة مخمس منتظم زواياه (108°) على تطابق ليس برديء مع الزاوية المثلثية 120°؛ وأي عدم استقرار فيها بسبب التراكب غير الكامل (الإجهاد الزاوي) يكون أكبر مما يعطيه عدم التوضع الذي يتبع ذلك التراكب. وتحوي الحلقة أربع ذرات كربون تحتوي كل منها في مدارها p على الكترون واحد، أما الكربون الخامس (الكربون الذي فقد بروتونه، ولكنه بقي، فعلاً، متميزاً عن ذرات الكربون الأخرى) فإنه يحوي الكترونين. يؤدي تراكب المدارات p إلى تشكيل السحابات الالكترونية الحاوية ما مجموعه ستة الكترونات، أو السداسية العطرية (انظر الشكل 7.14).



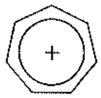
الشكل 7.14 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي. نموذج لأنيون حلقي البنتاديئنيل: منظران

يرتبط كل أنيون حلقي البنتاديئنيل في الفيروسين، إلى الحديد عبر تراكب السحابة الالكترونية π مع مدار فارغ في المعدن. وجد أن مثل هذا النوع من الارتباط يحدث بين المركبات الحاوية الكترونات π- مثل الألكنات والعطريات والجزيئات الحمضية من أنواع مختلفة مثل أيونات الفضة أو الهالوجينات. وقد أمكن الكشف عن مثل هذه المعقدات

–π بطرائق طيفية، وعزلت في بعض الأحيان كما في الفيروسين. وقد افتُرض حدوث تشكل عكوس للمعقدات –π بصفة مرحلة تمهيدية لتفاعل العديد من الالكتروفيلات مع الألكنات والمركبات العطرية.

أثار عزل الفيروسين عام 1951 اهتماماً كبيراً، ليس فقط لأنه مثال على مركب عطري غير بنزيني يحقق قاعدة هيوكل، وإنما لأن قوة هذا الارتباط π فجر ثورة في مجال المعقدات العضوية للمعادن الانتقالية (الفقرة 5.29)، وهذه الثورة أعطت الكيميائيين العضويين حفازات لم يسبق لها مثيل من حيث الانتقائية والقدرة.

وبطريقة مشابهة يمكننا دراسة تشكيل أيون التروبيليوم. فهذا الأيون مسبّع منتظم (زواياه 128.5°). تسهم ست ذرات كربون بالكترون واحد من كل منها، أما ذرة الكربون السابعة فتسهم بمدار *p* واحد فارغ، وتتكون نتيجة ذلك سداسية الكترونية. تمثّل هذه الأيونات اصطلاحاً بالصيغ الآتية:



كاتيون حلقي الهبتاترينيل
(أيون التروبيليوم)

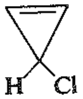
أنيون حلقي البنتاترينيل

الرقم (6) هو عدد هيوكل، وهو غالباً ما يصادف ولأسباب ضرورية. ويجب لتوفير المدارات *p* أن تكون ذرات الحلقة العطرية ذات تهجين مثلثي (sp^2)، وهذا يعني أن تكون الزوايا الرابطية في الحلقة مساوية 120°. ولكي يحدث تراكب المدارات *p* لتشكيل السحابة الالكترونية π يجب أن يكون المركب العضوي منبسطاً. أو قريباً من ذلك. إن عدد الذرات مثلثية التهجين التي تناسب تشكل حلقة منبسطة دون إجهاد زاويّ (مع توفير تراكب جيد معقول يسمح بتشكيل رابطة π) هو خمس أو ست أو سبع ذرات. والعدد (6) هو عدد هيوكل من الالكترونات π التي يمكن توفيرها، كما رأينا، من هذه الأعداد من الذرات. (البنزين، كما رأيناه، يمثل نموذجاً «كاملاً»، توفر فيه ذرات الكربون الست ستة من الالكترونات π صانعة بذلك مسدساً تتوافق زواياه تماماً مع الزاوية المثلثية).

والآن ما هو الدليل على أن أعداد هيوكل الأخرى، 2، 10، 14،... إلخ تمثل أعداداً «سحرية»؟ لا نستطيع أن نتوقع أن تتجلى الخاصة العطرية بالضرورة بظهور مركبات عالية الاستقرار، يمكن مقارنتها مع البنزين ومشتقاته. فالحلقات تكون إما صغيرة جداً أو كبيرة جداً بصورة يصعب معها توفير الذرات مثلثية التهجين جيداً، وهكذا فإن الاستقرار الناتج من العطرية يمكن أن يضعفه الإجهاد الزاوي، أو التراكب الضعيف للمدارات *p* أو كلاهما.

يجب أن نبحث عن الاستقرار وفق أسس نسبية، كما فعلنا في مشتقات حلقي البنتاديئنيل، وحلقي الهبتاتريئنيل، ويمكن عندئذ أن نجد دليلاً على العطرية فقط في معرفة أن نوعاً جزيئياً ما هو أقل «عدم استقرار» من أقرانه. وتكون المحصلة النهائية لهذا العمل الرائع دعماً قوياً للقاعدة $4n+2$. والسؤال الآن يصبح كما يلي: عند أي مستو من عدم الأفضلية التي يفرضها اجتماع الإجهاد الزاوي والشحنة المتعددة، تستطيع العطرية أن تتجلى بوضوح.

مسألة 6.14 وجد رونالد بريسلو (من جامعة كولومبيا) أن معالجة 3-كلورو حلقي البروبن بـ $SbCl_5$ تعطي مادة بلورية مستقرة، I، صيغتها $C_3H_3SbCl_6$:



3-كلورو حلقي البروبن

غير ذوابة في المذيبات غير القطبية مثل النتروميتان والأسيتونتريل وثنائي أكسيد الكبريت. يبين طيف NMR للمركب I ثلاثة بروتونات متكافئة تماماً. يتفاعل 3-كلورو حلقي البروبن مع $AgBF_4$ معطياً AgCl ومحلولاً له طيف NMR مشابه لطيف I. تؤدي معالجة I مع أيون الكلوريد إلى إعادة توليد 3-كلورو-حلقي البروبن.

يتطلب تحويل I إلى $C_3H_3^+$ 153 كيلو حريرة/مول مقارنة مع 173 كيلو حريرة/مول التي يتطلبها تحويل كلوريد الألليل إلى $C_3H_5^+$.

(أ) اكتب مفصلاً بنية I الأكثر احتمالاً، وبين كيف تعلل هذه الصيغة الملاحظات المختلفة. (ب) ما هي الأهمية النظرية لهذه المكتشفات.

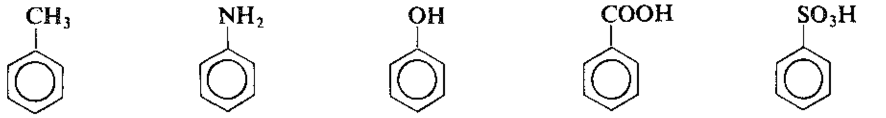
11.14 تسمية مشتقات البنزين Nomenclature of benzene derivatives

سندرس في الفصول الأخيرة مفصلاً كيمياء الكثير من مشتقات البنزين. ومع ذلك فسيكون مفيداً لنا في مناقشتنا الحالية لتفاعلات حلقة البنزين أن نتعلم كيف نسمي أكثر هذه المشتقات أهمية.

نضع ببساطة لتسمية الكثير من هذه المشتقات اسم المتبادل قبل كلمة بنزين. كما في كلورو البنزين أو برومو البنزين أو يودو البنزين أو نترو البنزين.

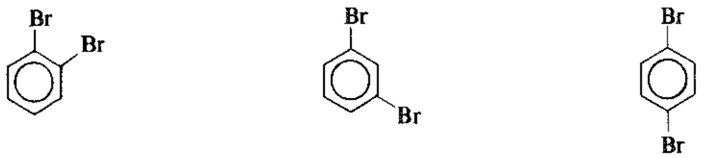
كلورو البنزين — برومو البنزين — يودو البنزين — نترو البنزين

هناك مشتقات أخرى تسمى بأسماء خاصة لا يوجد تشابه بينها وبين اسم المتبادل المرتبط بالحلقة. فيسمى متيل البنزين دائماً التولوين ويسمى أمينو البنزين الأنيلين أما هيدروكسي البنزين فيسمى الفينول، وهكذا. وفيما يلي أهم هذه المركبات:



التولوين — الأنيلين — الفينول — حمض البنزوئيك — حمض بنزين السلفونيك

إذا ارتبطت عدة زمر في الحلقة البنزينية، فيجب علينا ليس فقط أن نذكر هذه الزمر، بل أن نشير أيضاً إلى مواقعها النسبية أيضاً. يمكن الدلالة على مماكبات البنزين ثنائية الاستبدال باستعمال الأسماء أورتو وميتا وبارا التي يرمز إليها بمختصراتها o- و m- و p-. وفيما يلي أمثلة على ذلك.

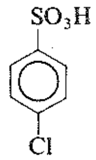


أورتو ثنائي برومو البنزين
أورتو

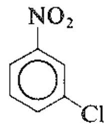
ميتا ثنائي برومو البنزين
ميتا

بارا ثنائي برومو البنزين
بارا

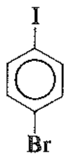
إذا كانت الزمرتان مختلفتين، ولا تعطي أي منهما تسمية خاصة للجزيء فنسمي ببساطة الزمرتين بالتتابع ثم ننهي التسمية باسم البنزين، ومثال على ذلك كلورو نترو البنزين وبرومو يودو البنزين،... إلخ. أما إذا كانت إحدى الزمرتين من النوع الذي يعطي الجزيء تسمية خاصة، عندها يسمى المركب بوصفه مشتقاً لهذا الجزيء ذي التسمية الخاصة. ومثال على ذلك نذكر نترو التولوين وبرومو الفينول،... إلخ.



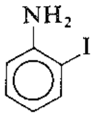
حمض بارا كلورو بنزين السلفونيك



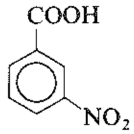
ميتا كلورو نترو البنزين



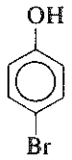
بارا برومو يودو البنزين



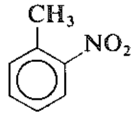
أورتو يودو الأنيلين



حمض ميتا نترو البنزوئيك

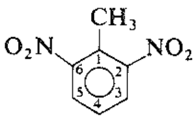


بارا برومو الفينول

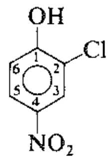


أورتو نترو التولوين

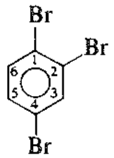
إذا ارتبطت الحلقة البنزينية بأكثر من زمرتين. تستعمل عندئذ الأرقام لتشير إلى مواضع الزمر النسبية: ومثال ذلك:



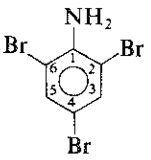
6،2-ثنائي نترو التولوين



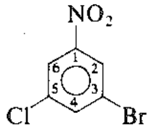
2-كلورو-4-نترو الفينول



4،2،1-ثلاثي برومو البنزين



6،4،2-ثلاثي برومو الأنيلين



3-برومو-5-كلورو نترو البنزين

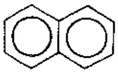
وإذا كانت جميع الزمر من نفس النوع، يعطى كل منها رقماً،و يجب استعمال تسلسل الترقيم الذي يعطي أصغر مجموع من الأرقام. أما إذا كانت الزمر مختلفة النوع فإن آخر زمرة تذكر في التسمية يسلم بأنها تأخذ الرقم 1، أما الأرقام الأخرى فتتوافق مع ذلك، والمثال هو 3-برومو-5-كلورو نترو البنزين. وإذا وجدت إحدى الزمر التي تعطي المركب اسماً خاصاً، عندها يسمى المركب بحيث تأخذ هذه الزمرة الخاصة الموضع 1، وهكذا ففي المركب 6،2-ثنائي نترو التولوين، تكون زمرة المتيل في الموضع 1.

مسألة 7.14 لديك ثلاث زجاجات تحوي مماكبات ثنائي برومو البنزين الثلاثة التي نقاط انصهارها هي +87°س و +6°س و -7°س. وبعد عمل متواصل حضرت ستة مماكبات من ثنائي برومو نترو البنزين ($C_6H_3Br_2NO_2$) ووجد أن واحداً من هذه المماكبات الستة مرتبط (يشتق من أو يتحول إلى) بثنائي برومو البنزين ذي نقطة الانصهار +87°س وأن اثنين منهما مرتبطان بالمماكب ذي نقطة الانصهار +6°س وثلاثة مرتبطة بالمماكب ذي نقطة الانصهار -7°س. ضع لصاقة على كل زجاجة مكتوب عليها الاسم الصحيح مسبوقاً بالسابقة أورتو أو ميتا أو بارا. (أجرى هذا العمل ويلهلم كورنر من جامعة ميلان. وهو أول مثال على طريقة كورنر في التوجيه المطلق).

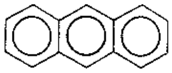
12.14 الهيدروكربونات العطرية متعددة النوى. النفتالين

Polynuclear aromatic hydrocarbons. Naphthalene

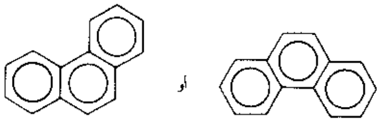
يتكون النفتالين من حلقتين عطريتين تشتركان بزوجين من ذرات الكربون، ويقال إنهما ملتحمتان fused. وسننظر في هذا الفصل بإيجاز إلى أكثر هذه الهيدروكربونات ملتحمة الحلقات ببساطة وأهمية وهو النفتالين.



النفتالين

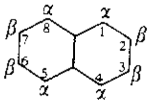


الانتراسين



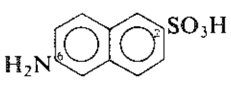
الفينانترين

والنفتالين مثل أقربائه الانتراسين والفينانترين يمكن الحصول عليه من قطران الفحم. وهو أكثر مكونات قطران الفحم وفرة (5%). ترقم المواضع في المنظومة الحلقية للنفتالين كما في الصيغة I:

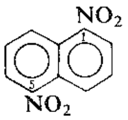


I

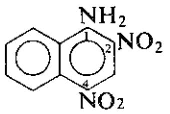
يميز مماكبا النفتالين أحاديا الاستبدال بالسوابق 1- و 2- أو α- و β-. أما ترتيب الزمر في النفتالينات متعددة الاستبدال فيشار إليها بالأرقام، والأمثلة التالية توضح ذلك.



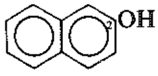
حمض 6-أمينو-2-نفتالين السلفونيك



5،1-ثنائي نترو النفتالين



4،2-ثنائي نترو-1-نفتيل الأمين

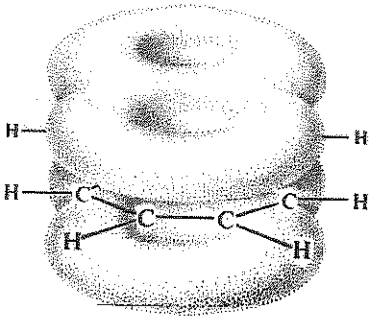


2-نفتول
β-نفتول

مسألة 8.14 ما هو عدد المشتقات أحادية نترو النفتالينات الممكنة؟ ثنائي نترو نفتالينات؟ النترو نفتيل أمينات؟

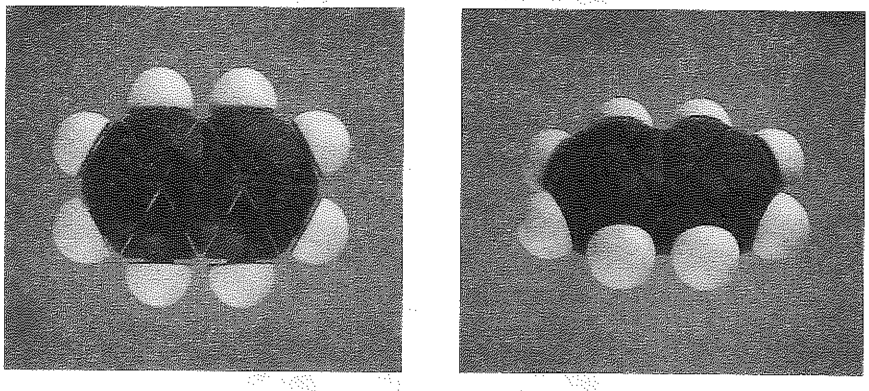
يصنف النفتالين مع المركبات العطرية بسبب خواصه المشابهة للبنزين. وصيغته الجزيئية التي هي $C_{10}H_8$، يمكن أن تقود المرء إلى توقع درجة عالية من عدم الإشباع فيه، والنفتالين مقاوم لتفاعلات الإضافة المميزة للمركبات غير المشبعة على الرغم من أن مقاومته للإضافة أقل مما هي في البنزين. والتفاعلات النموذجية المميزة للنفتالين هي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، التي ينزاح فيها الهيدروجين على هيئة أيون هيدروجين بينما يحتفظ النفتالين بمنظومته الحلقية العطرية. والنفتالين مثل البنزين ثابت بشكل غير اعتيادي، حيث أن درجة حرارة احتراقه أقل بـ 61 كيلو حريرة من تلك المحسوبة على أساس الافتراض أنه أليفاتي (انظر المسألة 2.14).

صُنِّف النفتالين من وجهة النظر التجريبية مركباً عطرياً على أساس خواصه. ومن وجهة النظر النظرية، فإن للنفتالين البنية المطلوبة للمركب العطري. وهو يحتوي على حلقتين سداسيتين منبسطتين، وإن المدارات الذرية فيه تبين بأن البنية تستطيع توفير سحابات الكترونية π تحتوي على ستة الكترونات تمثل السداسية العطرية (الشكل 8.14).



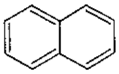
الشكل 8.14 : جزيء النفتالين.
سحابات π تقع أعلى مستوي الحلقات وأسفله.

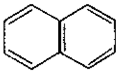
يتكون النفتالين من عشر ذرات كربونية تقع عند رؤوس مسدسين ملتحمين. يرتبط كل كربون فيه إلى ثلاث روابط لذرات أخرى بروابط σ، وبما أن جميع الروابط σ تنتج من تراكب المدارات sp^2 المثلثية، فإن جميع ذرات الكربون والهيدروجين تقع في مستوٍ واحد. يوجد فوق هذا المستوي وتحته سحابة من الالكترونات π متشكلة من المدارات p وتشبه في شكلها الرقم 8. يمكننا أن ننظر إلى هذه السحابة على أنها سداسيتان متراكبتان جزئياً وتملك، عموماً، الكترونين π (انظر الشكل 9.14).

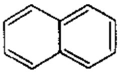


الشكل 9.14 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي. نموذج جزيء النفتالين: منظران.

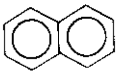
يعد النفتالين الموصوف وفق نظرية الارتباط التكافؤي هجيناً طنينياً لثلاث بنى I و II و III. وتبلغ طاقة الطنين الخاصة به وفقاً لما أظهرته حرارة الاحتراق 61 كيلو حريرة/مول.


I


II

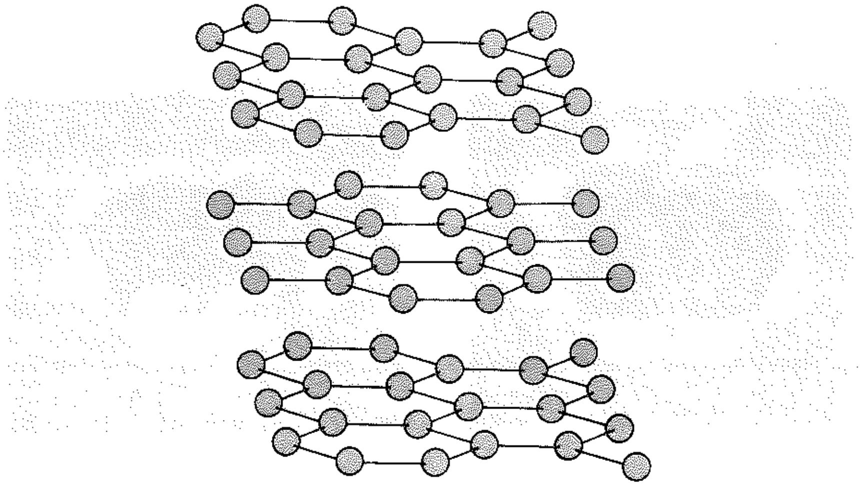

III

سنمثل النفتالين للسهولة ببنية وحيدة IV تمثل الدائرة تراكباً جزئياً للسداسيتين العطريتين.


IV

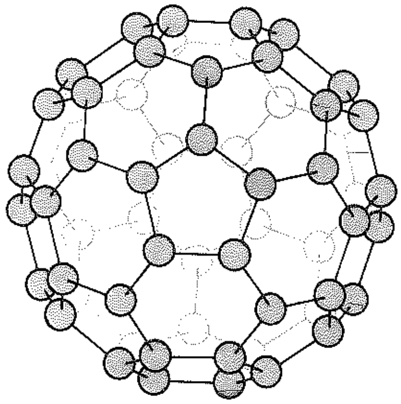
مسألة 9.14 على عكس الروابط الست المتكافئة في البنزين، فقد تبين أن الروابط كربون ــ كربون في النفتالين تكون على نوعين: الرابطة C(1)–C(2) وطولها 1.365 Å والرابطة C(2)–C(3) وطولها 1.404 Å. كيف يمكنك تعليل ذلك.

إذا كان الماس (آخر الفقرة 2.13) منظومة أليفاتية متعددة الحلقات فإن الهيئة الأخرى المتآصلة للكربون العنصري الغرافيت يمكن أن تعد منظومة عطرية ملتحمة الحلقات. وقد بين التحليل بأشعة X أن ذرات الكربون تنتضد في طبقات؛ كل طبقة هي شبكة مستمرة من حلقات سداسية مستوية. تكون ذرات الكربون داخل الطبقة مرتبطة ببعضها بروابط تشاركية قوية أطوالها 1.42 Å (وهي أطول قليلاً جداً من الروابط في البنزين، حيث طول الرابطة 1.39 Å). وهذه الطبقات المختلفة التي تتباعد عن بعضها بمسافة 3.4 Å، تتماسك بعضها مع بعض بقوى ضعيفة نسبياً. يمكن أن تعزى الخواص التزييتية للغرافيت (الملمس الدهني) إلى انزلاق الطبقات على بعضها (مع امتزاز جزيئات الغاز بينها).


الغرافيت

هناك كربون متآصل ثالث اكتشف حديثاً عام 1985 يدعى بكمنسترفولليرين buckminsterfullerene. سمي نسبة إلى مصمم القبة الجيوديزية geodesic dome. وخلافاً للماس والغرافيت اللذين تتنامى جزيئاتهما دون حدود، فإن لجزيئات الفولليرين صيغة محددة (C_{60}). وفيه تنحني المنظومة الحلقية الملتحمة العطرية منغلقة حول نفسها ومشكلة جزيئاً يشبه كرة القدم bucky ball فيه 20 حلقة سداسية و 12 حلقة خماسية، ويدعى أنه «الجزيء الأكثر تناظراً». وقد اكتشفت أيضاً فولليرينات أخرى صيغتها C_{70} تطاولت مثل كرة الركبي rugby. وقد تنبأ ريتشارد ي. سمولي (جامعة رايس) الذي حدد الصيغة C_{60} أول مرة أن الجزيء يمكن أن يتشكل على هيئة الدمية الروسية، حيث يجري اصطياد جزيء C_{60} داخل فولليرين كبير جداً C_{240}.

فجرت الفولليرينات ثورة عظيمة في عالم الكيمياء العضوية، إذ يوجد في داخل تجاويف الكرات أماكن للأيونات المعدنية، أما السطح الخارجي فيمكن أن يحور بتفاعلات كيميائية. ولا يعرف أحد ما يمكن توقعه من هذه الجزيئات الجديدة الغريبة. في عام 1991 أي بعد ست سنوات من هذا الاكتشاف وصفت الفولليرينات بأنها تملك خواصاً متميزة بوصفها نواقل فائقة التوصيل. ويعتقد أنها تفتح مجالاً واسعاً أمام النقل الكهربائي المتحرر من المقاومة، ليس عند درجات الحرارة المنخفضة جداً المعروفة حتى الآن بل في درجة حرارة الغرفة.



C_{60} بكمنسترفولليرين

من المثير بناء نموذج لـ C_{60} باستعمال ذرات الكربون ذات التهجين sp^2. وبما أن الحلقات الخماسية تدخل في هذا الجزيء، فإن البنية تنحني في يد المرء، وأخيراً تنغلق الكرة وفقاً لأرادتها على ما يبدو. يحدث بعض الإجهاد الزاوي، ولكن يظهر أنّ هذا يتعوض، جزئياً، بتشكيل روابط إضافية، وبعدم توضع الالكترونات على طول هذا الجزيء المتناظر الضخم جداً.

13.14 التحليل الكمي العنصري: النتروجين والكبريت

Quantitative elemental analysis: nitrogen and sulfur

درست في هذا الفصل بنية البنزين وبعض تفاعلاته. وإنه من المناسب أن نذكر أنفسنا مرة أخرى أن هذه المناقشة كلها مبنية على حقائق ثابتة. ومثلما سبق (الفقرة 26.2)، فإنه يمكننا مناقشة بنية مركب ما وتفاعلاته فقط عندما نعلم صيغته الجزيئية، والصيغ الجزيئية للمنتجات.

ولمعرفة الصيغة الجزيئية يجب علينا معرفة العناصر المكونة للمركب ونسبها. وقد رأينا في الفقرة 27.2 كيف يمكن

الكشف عن العناصر المختلفة في المركب العضوي، ورأينا أيضاً في الفقرة 28.2 كيف يمكن حساب النسبة المئوية للكربون والهيدروجين والهالوجين.

يجري التحليل الكمي للنتروجين إما (أ) بطريقة دوماس أو (ب) بطريقة كيلدال. تعد طريقة كيلدال نوعاً ما أكثر ملاءمة، وبخاصة، إذا كان المطلوب إجراء عدد من التحاليل؛ غير أنه لا يمكن استعمال هذه الطريقة في جميع أنواع المركبات النتروجينية.

في طريقة دوماس يحرر المركب العضوي عبر أنبوب يحتوي على أولاً: أكسيد النحاس الساخن، ثانياً: شبكة من النحاس المعدني الساخن. يؤكسد أكسيد النحاس المركب العضوي (كما في احتراق الكربون ـ الهيدروجين، الفقرة 28.2)، محولاً النتروجين المتحد إلى نتروجين جزيئي. أما الشبكة النحاسية فترجع أكاسيد نتروجينية يمكن أن تتشكل إلى نتروجين جزيئي. يجمع غاز النتروجين ويقاس حجمه. ومثال ذلك: تعطي 8.32 ملغ من عينة من الأنيلين 1.11 مل من النتروجين عند الحرارة 21°س والضغط 743 مم (مصحح من أجل بخار الماء). نحسب الحجم عند درجة الحرارة والضغط العياريين.

$$\text{حجم } N_2 \text{ عند S.T.P} = 1.11 \times \frac{273}{21+273} \times \frac{743}{760} = 1.01 \text{ مل}$$

ومن حساب حجم النتروجين، يمكن حساب وزنه:

$$\text{وزن النتروجين} = \frac{1.01}{22400} \times (14.01 \times 2) = 0.00126 \text{ غ أو } 1.26 \text{ ملغ}$$

وأخيراً نحسب النسبة المئوية للنتروجين في العينة:

$$\%N = \frac{1.26}{8.32} \times 100 = 15.2\%$$

مسألة 10.14 لماذا يكون النتروجين المجمّع في طريقة دوماس فوق KOH المائي (50%)، أكثر من المجمع فوق الماء النقي أو فوق محلول مائي من $NaCl$ أو الزئبق؟

أما في طريقة كيلدال، فيهضّم digested المركب العضوي مع حمض الكبريت المركز، الذي يحول النتروجين المتحد إلى كبريتات الأمونيوم. يُجعل المحلول بعد ذلك قلوياً. تقطر الأمونيا المتحررة، وتعين كمية الأمونيا بالمعايرة بحمض عياري. ومثال ذلك: تعدّل الأمونيا المتشكلة من 3.51 ملغ من عينة من الأنيلين 3.69 مل من حمض تركيزه 0.0103M. يقابل كل ميللي مكافئ من الحمض هنا ميللي مكافئ واحد من الأمونيا، وذرة ميلليغرامية من النتروجين.

$$\text{ذرة ميلليغرامية من N} = \text{ميللي مكافئات } NH_3 = \text{ميللي مكافئات حمض}$$

$$= 3.69 \times 0.0103 = 0.0380$$

ويمكن من هذا، ومن وزن النتروجين، ومن نسبته المئوية في المركب أن نحسب:

$$\text{وزن النتروجين} = \text{ذرة ميللغرامية من N} \times 14.01 = 0.0380 \times 14.01 = 0.53 \text{ ملغ}$$

$$\%N = \frac{0.53}{3.51} \times 100 = 15.1\%$$

أما الكبريت في المركب العضوي فيحوّل إلى أيون الكبريتات بوساطة الطرائق المستعملة في التحليل الهالوجيني (الفقرة 28.2)، وهي المعالجة بفوق أكسيد الصوديوم أو حمض النتريك (طريقة كاريوس). يحوّل هذا بعد ذلك إلى كبريتات الباريوم، التي توزن.

مسألة 11.14 أعطى تحليل النتروجين بطريقة دوماس لعينة وزنها 5.72 ملغ من 1،4–ثنائي أمينو البنزين 1.31 مل من النتروجين عند درجة الحرارة 20°س والضغط 746 مم. جمع الغاز فوق محلول مشبع من KOH (ضغط بخار الماء 6 مم). احسب النسبة المئوية للنتروجين في المركب.

مسألة 12.14 يتطلب تحليل النتروجين بطريقة كيلدال لعينة وزنها 3.88 ملغ من الإيتانول أمين 5.73 مل من حمض هيدرو الكلوريك 0.0110 مول من أجل معايرة الأمونيا الناتجة. احسب النسبة المئوية للنتروجين في المركب.

مسألة 13.14 يعطي تحليل الكبريت بطريقة كاريوس لعينة وزنها 4.81 ملغ من حمض بارا تولوين السلفونيك 6.48 ملغ من $BaSO_4$. احسب النسبة المئوية للكبريت في المركب.

مسألة 14.14 كيف يمكن مقارنة الأجوبة السابقة مع القيمة النظرية المحسوبة من صيغة المركب؟ (كل مركب مندرج في الفهرس).

مسائل

1. اكتب بنى ما يلي:

(أ)	بارا ثنائي نترو البنزين	(ز)	المستيلين (1،3،5–ثلاثي متيل البنزين)
(ب)	ميتا برومو نترو البنزين	(ح)	حمض 3،5–ثنائي نترو بنزين السلفونيك
(جـ)	حمض أورتو كلورو البنزوئيك	(ط)	4–كلورو–2،3–ثنائي نترو التولوين
(د)	ميتا نترو التولوين	(ي)	حمض 2–أمينو–5–برومو–3–نترو البنزوئيك
(هـ)	بارا برومو الأنيلين	(ك)	حمض بارا هيدروكسي البنزوئيك
(و)	ميتا يودو الفينول	(ل)	2،4،6–ثلاثي نترو الفينول

2. اكتب بنى وأسماء جميع المماكبات الممكنة لكل من:

(أ)	الزيلينات (ثنائي متيل البنزينات)	(د)	ثنائي برومو نترو البنزينات
(ب)	حمض أمينو البنزوئيك ($H_2NC_6H_4COOH$)	(هـ)	برومو كلورو التولوينات
(جـ)	ثلاثي متيل البنزينات	(و)	ثلاثي نترو التولوينات

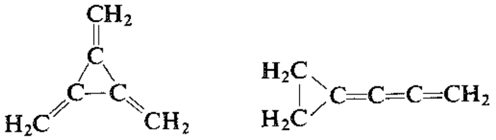
3. (أ) ما هو عدد المنتجات أحادية الاستبدال المتماكبة الممكنة نظرياً من كل من بنى الصيغة C_6H_6 التالية؟ (ب) ما هو عدد المنتجات ثنائية الاستبدال؟ أي البنى (إن وجدت) يمكن أن تكون مقبولة للبنزين على أساس العدد التماكبي؟

$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

I   II

$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$

III



IV   V

4. اكتب بنى وأسماء المنتجات النظرية الممكن الحصول عليها من النترتة الأحادية للحلقة.

(أ) أورتو ثنائي كلورو البنزين

(ب) ميتا ثنائي كلورو البنزين

(جـ) بارا ثنائي كلورو البنزين

(د) أورتو برومو كلورو البنزين

(هـ) ميتا برومو كلورو البنزين

(و) بارا برومو كلورو البنزين

(ز) أورتو كلورو نترو البنزين

(ح) ميتا كلورو نترو البنزين

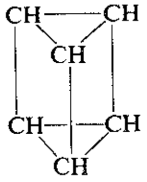
(ط) بارا كلورو نترو البنزين

(ي) 1،3،5-ثلاثي متيل البنزين

(ك) 4-برومو-1،2-ثنائي متيل البنزين

(ل) بارا اتيل التولوين

5. عُدَّت صيغة المنشور VI التي اقترحها ألبرت لاندنبرغ من ألمانيا مدة طويلة صيغة ممكنة للبنزين، على أساس أنها تعطي منتجاً أحادي الاستبدال وثلاثة مماكبات ثنائية الاستبدال.



VI

(أ) ارسم بنى لاندنبرغ لثنائي برومو البنزينات المتماكبة الممكنة.

(ب) اكتب اسم كل بنية وردت في البند (أ) إما بصفة أورتو- أو ميتا- أو بارا-، وذلك على أساس طريقة كورنر في التوجيه.

(جـ) هل يمكن في ضوء ما ورد في الفصل 4 أن تجتاز صيغة لاندنبرغ اختبار العدد التماكبي؟

(تدعى مشتقات البنزين حسب صيغة لاندنبرغ البريسمانات prismanes وقد أمكن، فعلاً، تصنيعها).

6. اكتب صيغ وأسماء مشتقات البنزين التي يمكن أن يكون لها العدد المشار إليه من المشتقات المتماكبة المستبدلة في الحلقة:

(أ) C_8H_{10}: مشتق واحد أحادي البروم

(ب) C_8H_{10}: مشتقان أحاديا البروم

(جـ) C_8H_{10}: ثلاثة مشتقات أحادية البروم

(د) C_9H_{12}: مشتق واحد أحادي البروم

(هـ) C_9H_{12}: مشتقان أحاديا البروم

(و) C_9H_{12} : ثلاثة مشتقات أحادية البروم

(ز) C_9H_{12}: أربعة مشتقات أحادية البروم

7. توجد ثلاثة مشتقات لثلاثي برومو البنزين نقاط انصهارها: 44°س و 87°س و 120°س. هل يمكن تعيين بنى هذه المماكبات باستعمال طريقة كورنر (المسألة 7.14)؟ علل إجابتك.

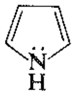
8. في عام 1874 اعتقد كريس Griess (الفقرة 7.34) أنه تمكن من نزع الكربوكسيل من ستة مشتقات من المركب حمض ثنائي أمينو البنزوئيك $C_6H_3(NH_2)_2COOH$ إلى مشتقات ثنائي أمينو البنزين. أعطت ثلاثة حموض منها ثنائي أمين نقطة انصهاره 63°س، وأعطى حمضان ثنائي أمين نقطة انصهاره 104°س، بينما أعطى حمض واحد ثنائي أمين نقطة انصهاره 142°س. ارسم الصيغ البنيوية للمماكبات الثلاثة لثنائي أمينو البنزين، واذكر إلى جانب كل منها نقطة انصهاره.

9. أي من المركبات التالية يمكن أن تتوقع لها العطرية (السماح الهندسي **geometry permitting**)؟

(أ) الأنولينات الحاوية حتى 20 ذرة كربونية (الأنولينات مركبات حلقية ضخمة صيغتها العامة $[-CH=CH-]_n$).

(ب) البوليئنات أحادية الحلقة C_9H_{10}، $C_9H_9^+$، $C_9H_9^-$.

10. تبين خواص البيرول، الذي يمكن تمثيله، عموماً بالصيغة:



VII

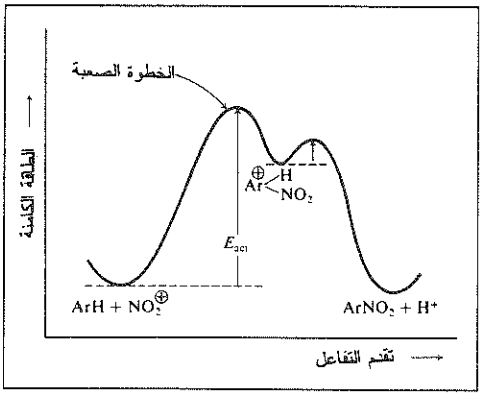
أنه عطري. علل عطريته على أساس النظرية المدارية (انظر الفقرة 10.14، تأكد من إجابتك من الفقرة 2.30).

11. عند معالجة البنزين بالكلور تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية تتشكل مادة صلبة وزنها الجزيئي 291. يعطي التحليل الكمي لها الصيغة التجريبية CHCl. (أ) ما هي الصيغة الجزيئية للمنتج؟ (ب) ما هي الصيغة البنيوية الممكنة؟ (جـ) أي نوع من التفاعلات يمكن إجراؤها؟ (د) هل المنتج عطري؟ (هـ) يمكن فعلاً فصل المنتج إلى ستة مركبات متماكبة، استعمل أحدها مبيداً حشرياً. (غامِّيكسان أو ليندان). كيف تختلف هذه المماكبات بعضها عن بعض؟ (و) هل يوجد مماكبات أكثر من ستة ممكنة؟

12. هل يمكنك تعليل ترتيب الحموضة الآتي؟ (انظر الفقرة 11.12).

نظامي البنتان $<$ البنزين $<$ الأسيتيلين

13. يمتاز 1،3،5،7–حلقي أوكتاتترائن، C_8H_8، أن له حرارة احتراق مقدارها 1095 كيلو حريرة (قارن مع المسألة 2.14) يزيل هذا المركب لون محلول البرمنغنات $KMnO_4$ البارد سريعاً، ويتفاعل مع Br_2/CCl_4 معطياً $C_8H_8Br_8$. (أ) كيف يجب تمثيل بنيته وخواصه؟ (ب) على أي أسس نظرية يمكن للمرء أن يتنبأ عن بنيته وخواصه؟ (جـ) وجد أن معالجة حلقي الأوكتاتترائن بمعدن البوتاسيوم يعطي مماكباً مستقراً $2K^+C_8H_8^{2-}$. ما هي أهمية تشكيل هذا الملح؟ (د) استعمل النماذج واقترح الشكل (أو الأشكال) الممكنة لحلقي أوكتاتترائن. ما هو الشكل الذي يمكن أن تتنبأ به للأنيون $C_8H_8^{2-}$؟



15

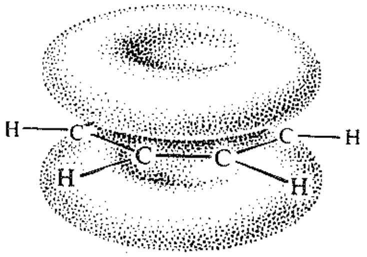
الاستبدال الالكتروفيلي العطري

Electrophilic Aromatic Substitution

1.15 مدخل Introduction

رأينا سابقاً أن التفاعلات المميزة للبنزين تتضمن تفاعلات الاستبدال، التي تبقى فيها المنظومة الحلقية المستقرة طنينياً دون تغيير. ما هي الكواشف التي تستعمل في هذه التفاعلات؟ وما هي الآلية التي يجري وفقها هذه التفاعلات؟

توجد تحت مستوي حلقة البنزين وفوقها سحابة من الالكترونات π (الشكل 1.15). تكون الالكترونات π بفعل الطنين أكثر تورطاً في ربط نوى الكربون ببعضها من الالكترونات π في الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. وإذا قورنت الالكترونات π مع الالكترونات σ، يلاحظ أنها مقلقلة الارتباط ومتاحة أكثر تجاه الكواشف الباحثة عن الالكترونات.



الشكل 1.15 : الحلقة البنزينية. السحابة π هي مصدر الالكترونات.

ليس بمستغرب أن تكون حلقة البنزين في تفاعلاتها النموذجية مصدراً للالكترونات، وهذا يعني أنها تقوم بدور الأساس. وتكون المركبات التي تتفاعل معها ذات نقص الكتروني، وهذا يعني أنها كواشف الكتروفيلية أو حموض. كنا قد رأينا أن التفاعلات النموذجية للألكنات هي تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية، أما تفاعلات حلقة البنزين النموذجية فهي تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي.

ليست هذه التفاعلات مميزة للحلقة البنزينية فحسب، بل إنها مميزة أيضاً للكثير من الحلقات العطرية والحلقات الشبيهة بالبنزين benzenoid وغير الشبيهة بالبنزين non-benzenoid.

يتضمن الاستبدال الالكتروفيلي العطري تشكيلة واسعة من التفاعلات مثل تفاعلات النترتة والهلجنة والسلفنة وفريدل ـ كرافت، التي تقوم بها جميع الحلقات العطرية تقريباً. وتوجد تفاعلات مثل النترزة وتزاوج ديازو تقوم بها حلقات ذات تفاعلية عالية، وقد وجد عند تفحص تفاعلات مثل نزع السلفون والتبادل النظائري وكثير من تفاعلات إغلاق الحلقة بعمق أنها تنتمي إلى هذا النوع من التفاعلات، على الرغم من أنها تبدو ظاهرياً وكأنها ليست متعلقة بها. ومن المحتمل أن لا يعادل الاستبدال الالكتروفيلي العطري من حيث أهميته في الاصطناع أي صنف آخر من التفاعلات العضوية. وهو الطريق الأولي للحصول على جميع المركبات العطرية تقريباً، فهو يسمح بإدخال مبادلات معينة مباشرة إلى الحلقة، حيث يمكن بعد ذلك تحويلها إلى مبادلات أخرى، بما فيها حلقات عطرية إضافية بوساطة تفاعلات الإزاحة والاستحالة.

تفاعلات الاستبدال العطري

Ar = أريل، وهو أي زمرة عطرية ترتبط مباشرة إلى كربون الحلقة.

1. النترتة. نوقشت في الفقرة 8.15.

$$ArH + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} Ar{-}NO_2 + H_2O$$

مركب نترو

2. السلفنة. نوقشت في الفقرة 9.15.

$$ArH + HOSO_3H \xrightarrow{SO_3} Ar{-}SO_3H + H_2O$$

حمض سلفونيك

3. الهلجنة. نوقشت في الفقرة 11.15.

$$ArH + Cl_2 \xrightarrow{Fe} Ar{-}Cl + HCl$$

كلوريد أريل

$$ArH + Br_2 \xrightarrow{Fe} Ar{-}Br + HBr$$

بروميد أريل

4. الألكلة لفريدل ـ كرافت. نوقشت في الفقرة 10.15.

$$ArH + RCl \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}R + HCl$$

ألكيل بنزين

5. الأسيلة لفريدل ـ كرافت. نوقشت في الفقرة 5.18.

$$Ar + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}COR + HCl$$

كلوريد أسيل — كيتون

6. البرتنة. نوقشت في الفقرة 12.15.

نزع السلفون

$$ArSO_3H + H^+ \xrightarrow{H_2O} Ar{-}H + H_2SO_4$$

تبادل هيدروجيني

$$ArH + D^+ \xrightarrow{D_2O} Ar{-}D + H^+$$

7. النترزة. نوقشت في الفقرتين 11.23 و 11.24.

يحدث في حالة ArH الفعالة فقط

$$ArH + HONO \longrightarrow Ar{-}N{=}O + H_2O$$

مركب نتروزو

8. تزاوج ديازو. نوقش في الفقرة 18.23.

يحدث في حالة ArH الفعالة فقط

$$ArH + Ar'N_2^+X^- \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar' + HX$$

ملح ديازونيوم — مركب آزو

9. تفاعل كولب. نوقش في الفقرة 12.24.

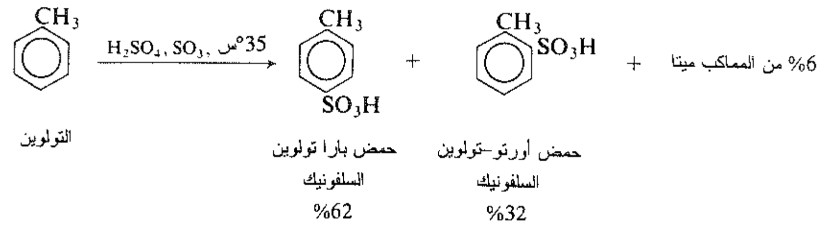
يحدث مع الفينولات فقط

10. تفاعل رايمر ـ تيمان. نوقش في الفقرة 13.24.

يحدث مع الفينولات فقط

2.15 تأثير المتبادلات Effect of substituent groups

يقوم التولوين، مثل البنزين، بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري ونذكر منها السلفنة مثلاً. يعطي هذا التفاعل، على الرغم من احتمال تشكل ثلاثة منتجات أحادية السلفنة، كميات محسوسة من منتجين فقط منها وهما المماكبان أورتو وبارا.



لا ينحل البنزين والتولوين في حمض الكبريت، بينما ينحل الحمضان الناتجان عن التفاعل فيه بسرعة، ويمكن معرفة انتهاء التفاعل ببساطة باختفاء طبقة الهيدروكربون. يتفاعل البنزين كلياً عند خضه مع حمض الكبريت المدخن في درجة حرارة الغرفة خلال 20 ـ 30 دقيقة، بينما يتفاعل التولوين خلال دقيقة واحدة أو اثنتين.

وقد أعطت الدراسات عن تفاعلات نترتة التولوين وهلجنته وألكلته وفق فريدل ـ كرافت نتائج مشابهة. تؤدي زمرة المتيل المرتبطة بالحلقة إلى جعلها أكثر تفاعلية من البنزين غير المستبدل، وتوجه الكواشف إلى موضعي الأورتو والبارا في الحلقة.

وقد وجد في مثال آخر مختلف وهو نترو البنزين أن الاستبدال يكون أبطأ مما هو في البنزين ويعطي بصورة رئيسة المماكب ميتا.

تؤثر أي زمرة مرتبطة بحلقة البنزين، مثل المتيل أو النترو، في تفاعلية البنزين، وتعين اتجاه الاستبدال. فعندما يهاجم الكاشف الالكتروفيلي حلقة عطرية، فإن الزمرة المرتبطة مسبقاً إلى الحلقة تعين فوراً كيف يحدث الهجوم وفي أي موضع في الحلقة.

تدعى الزمرة التي تجعل الحلقة أكثر تفاعلية من البنزين بالزمرة المنشطة activating group، أما الزمرة التي تجعلها أقل تفاعلية من البنزين فتدعى بالزمرة المخمّلة deactivating group.

وتدعى الزمرة التي تجعل الهجوم يجري بصورة رئيسة في الموضعين أورتو وبارا بالزمرة الموجهة إلى الأورتو والبارا. أما الزمرة التي تجعل الهجوم يجري بصورة رئيسة في موضع الميتا فتدعى بالزمرة الموجهة إلى الميتا.

سنتفحص في هذا الفصل الطرائق المستعملة في قياس هذه التأثيرات في التفاعلية والتوجيه. وتقوم النظرية بالطبع على الآلية الأكثر احتمالاً للاستبدال الالكتروفيلي العطري. وسنرى ما هي هذه الآلية، وما هي بعض البراهين التي تدعمها. ولننظر أولاً إلى الحقائق.

3.15 تعيين التوجيه Determination of orientation

يكون تعيين تأثير الزمرة في التوجيه، من حيث المبدأ، أمراً بسيطاً تماماً يسمح للمركب الذي يحتوي على الزمرة المرتبطة بالبنزين بالقيام بتفاعل الاستبدال، ثم يحلل المنتج لتعيين نسب المماكبات الثلاثة فيه. يتضمن تعيين هوية كل مماكب بوصفه أورتو أو ميتا أو بارا، عموماً مقارنة مع العينة الأصلية للمركب والمحضرة بأي طريقة أخرى من مركب معروف البنية. يعود تعيين الهويات جميعها، في التحليل الأخير بالطبع، إلى التعيينات المطلقة حسب طريقة كورنر Körner (المسألة 7.14).

الجدول 1.15 : توجيه النترتة في المركب C_6H_5Y.

Y	أورتو	بارا	أورتو وبارا	ميتا
$-OH$	50 - 55	45 - 50	100	آثار
$-NHCOCH_3$	19	79	98	2
$-CH_3$	58	38	96	4
$-F$	12	88	100	آثار
$-Cl$	30	70	100	آثار
$-Br$	37	62	99	1
$-I$	38	60	98	2
$-NO_2$	6.4	0.3	6.7	93.3
$-N(CH_3)_3^+$	0	11	11	89
$-CN$	-	-	19	81
$-COOH$	19	1	20	80
$-SO_3H$	21	7	28	72
$-CHO$	-	-	28	72

وقد وجد في هذه الطريقة أن أي زمرة يمكن أن توضع في أحد صنفين وهما الزمر الموجهة إلى الأورتو والبارا والزمر الموجهة إلى الميتا. ويلخص الجدول 1.15 توجيه تفاعل النترتة في عدد من مركبات البنزين المستبدلة. توجد خمسة مواضع عرضة للهجوم، تكون ثلاثة منها نسبتها المئوية (60%) موضعان في الأورتو وواحد في البارا بالنسبة للمبادل، وموضعان في الميتا بالنسبة للمبادل ونسبتهما المئوية (40%). ويمكننا أن نتوقع تشكل المماكبين أورتو وبارا بنسبة (60%)، أما المماكب ميتا فيكون بنسبة (40%). نرى من الجدول أن سبع زمر توجه النترتة بنسبة 96 - 100% إلى مواضع الأورتو والبارا، أما الزمر الست الأخرى فتوجه النترتة إلى موضعي الميتا بنسبة 72 - 94%.

تؤدي زمر كل صنف النوع نفسه من التوجيه، فإما أن يجري بصورة سائدة في الأورتو والبارا، أو بصورة سائدة في الميتا بغض النظر عن الكاشف الالكتروفيلي المهاجم. وتختلف نسب المماكبات في المنتج من تفاعل إلى آخر. نرى على سبيل المثال في الجدول 2.15 مقارنة بين توزع المماكبات الناتجة من سلفنة التولوين وبرومته مع توزع المماكبات الناتجة من تفاعل النترتة.

الجدول 2.15 : توجيه الاستبدال في التولوين.

	الأورتو	الميتا	البارا
النترتة	58	4	38
السلفنة	32	6	62
البرومة	33	-	67

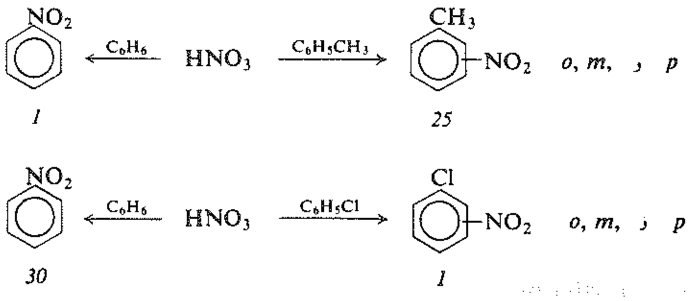
4.15 تعيين التفاعلية النسبية Determination of relative reactivity

تصنف الزمرة بوصفها منشطة إذا كانت الحلقة المرتبطة بها أكثر تفاعلية من البنزين، أو غير منشطة إذا كانت الحلقة المرتبطة بها أقل تفاعلية من البنزين. تقارن تفاعليات البنزين والبنزين المستبدل بإحدى الطرق التالية:

يمكن قياس **الوقت اللازم** لحدوث التفاعلات في شروط متماثلة. وقد رأينا تواً أن التولوين يتفاعل مع حمض الكبريت المدخن في $^1/_{10}$ إلى $^1/_{20}$ من الزمن اللازم لتفاعله مع البنزين. وهذا يعني أن التولوين أكثر تفاعلية من البنزين، وأن الزمرة CH_3– تكون بذلك زمرة منشطة.

يمكن ملاحظة **قساوة الشروط** المطلوبة لحدوث التفاعل المدروس خلال الفترة نفسها من الزمن. فيتنترت البنزين، مثلاً، في أقل من ساعة عند درجة الحرارة 60°س بوساطة مزيج من حمض الكبريت المركز وحمض النتريك المركز. أما نترتة نترو البنزين فتتطلب معالجته بحمض النتريك المدخن وحمض الكبريت المركز عند الدرجة 90°س. من الواضح أن نترو البنزين أقل تفاعلية من البنزين، وهذا يعني أن زمرة النترو NO_2– هي زمرة مخملة.

يمكن إجراء **تفاعلات مقارنة** بين المركبات لتحقيق مقارنة كمية في شروط تفاعلية متماثلة، وفي هذه التفاعلات يسمح للمركبات المطلوب مقارنتها بالتنافس في التفاعل مع كمية محددة من الكاشف (الفقرة 22.3).



فإذا عولجت كميتان متساويتا الجزيئات من البنزين والتولوين بكمية صغيرة من حمض النتريك (في مذيب مثل نترو الميتان أو حمض الأسيتيك قادر على إذابة المتفاعلات العضوية وغير العضوية)، تكون كمية نترو التولوين الناتجة أكبر بـ 25 مرة من كمية نترو البنزين، وهذا يبين أن التولوين أكثر تفاعلية من البنزين بـ 25 مرة. يعطي مزيج من البنزين

وكلورو البنزين، من ناحية أخرى، منتجاً تكون نسبة كمية نترو البنزين فيه إلى كمية نترو كلورو البنزين 1:30، هذا يبين أن تفاعلية كلورو البنزين هي $^1/_{30}$ من تفاعلية البنزين. وتصنف زمرة الكلور، لذلك، بوصفها مخملة، بينما تصنف زمرة المتيل بوصفها منشطة. يكون التنشيط أو التخميل الناتج من بعض الزمر قوياً للغاية، فالأنيلين $C_6H_5NH_2$ يفوق في تفاعليته البنزين بمليون مرة تقريباً، أما تفاعلية نترو البنزين فتساوي $^1/_{1000000}$ من تفاعلية البنزين.

5.15 تصنيف المتبادلات Classification of substituent groups

استعملت الطرائق الموصوفة في الفقرتين السابقتين في تعيين تأثيرات عدد كبير من المبادلات على الاستبدال الالكتروفيلي. يبين الجدول 3.15 أن جميع الزمر تقع تقريباً في أحد صنفين: الزمر المنشطة والموجهة إلى الأورتو والبارا أو الزمر المخملة والموجهة إلى الميتا. أما الهالوجينات التي تشكل لوحدها صنفاً مستقلاً فهي مخملة ولكنها توجه إلى الأورتو والبارا.

الجدول 3.15 : تأثير الزمر على الاستبدال الالكتروفيلي العطري

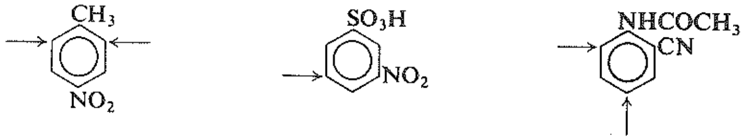
الزمر المنشطة: الموجهة إلى الأورتو والبارا	الزمر المخملة: الموجهة إلى الميتا
قوية التوجيه	$-NO_2$
$-NH_2$ ($-NHR$, $-NR_2$)	$-N(CH_3)_3^+$
$-OH$	$-CN$
متوسطة التوجيه	$-COOH(-COOR)$
$-OCH_3$ ($-OC_2H_5$, إلخ)	$-SO_3H$
$-NHCOCH_3$	$-CHO$, $-COR$
ضعيفة التوجيه	الزمر المخملة: الموجهة إلى الأورتو والبارا
$-C_6H_5$	$-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$
$-CH_3$ ($-C_2H_5$, إلخ)	

يمكننا الآن، بمجرد معرفة التأثيرات الموجزة في هذه القوائم القصيرة، التنبؤ بدقة عن مسار المئات من تفاعلات الاستبدال العطري. نعرف، مثلاً، أن برومة نترو البنزين تعطي المماكب ميتا بصورة رئيسة وأن التفاعل يكون أبطأ كثيراً من برومة البنزين نفسه، ويحتاج إلى شروط قاسية ليجري كلية. ونعرف الآن أن نترتة المركب $C_6H_5NHCOCH_3$ (الأسيت أنيليد) ستعطي بصورة رئيسة المماكبين أورتو وبارا وأنها أسرع كثيراً من نترتة البنزين.

وكما سنرى فإنه بالرغم من إمكانية تعليل هذه التأثيرات بطريقة معقولة، فإنه من الضروري لك أن تتذكر التصنيفات الواردة في الجدول 3.15، بحيث أنك تتمكن من التعامل بسرعة مع مسائل الاصطناع المتعلقة بالمركبات العطرية.

6.15 التوجيه في البنزينات ثنائية الاستبدال Orientation in disubstituted benzenes

يجعل وجود مبادلين على الحلقة مشكلة التوجيه أكثر تعقيداً، وحتى في هذه الحالة يمكننا وضع قواعد محددة تسهل التنبؤ عن مواضع الاستبدال. أول هذه القواعد أنه يمكن توضع مبادلين بصورة أن التأثير الموجه لأحدهما يقوي التأثير الموجه للآخر، وتبين الأسهم في المركبات I و II و III المواضع التي يجب أن يحدث فيها التوجيه.



I II III

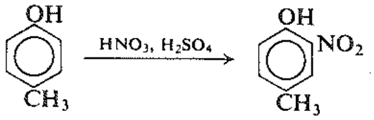
من جهة أخرى عندما يعاكس التأثير الموجه لإحدى الزمرتين التأثير الموجه للأخرى يصبح من الصعب التنبؤ عن المنتج الرئيس. ويتكون غالباً في مثل هذه الحالات مزيج من عدة منتجات.

ويمكن في حالات معينة، وحتى عندما توجد تأثيرات موجهة متعاكسة، وضع تنبؤات تتوافق مع التعميمات الآتية:

(أ) تتفوق الزمر قوية التوجيه في تأثيرها الموجه، عموماً، على الزمر المخملة أو الزمر ضعيفة التنشيط. ويكون الترتيب التالي للزمر وفقاً لتزايد قوتها الموجهة:

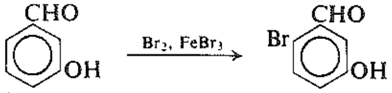
$$-NH_2, -OH \; > \; -OCH_3, -NHCOCH_3 \; > \; -C_6H_5, -CH_3 \; >$$ الموجهة للميتا

كافياً لاستخدامه في تخطيط اصطناعات قابلة للإجراء، وفيما يلي بعض الأمثلة:



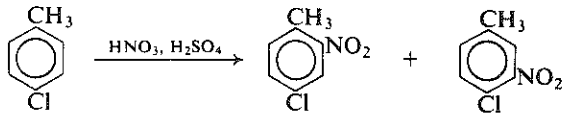
منتج وحيد

منتج رئيس



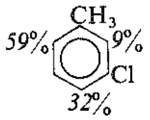
منتج رئيس

ولكن يجب أن يكون هناك اختلاف كبير بين تأثيري الزمرتين للوصول إلى نتائج قاطعة، وخلافا لذلك يمكن أن يحصل المرء على نتائج مشابهة لما يلي:

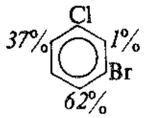


58% 42%

(ب) يكون الاستبدال قليلاً غالباً بين الزمرتين اللتين تكونان في موضع الميتا بالنسبة لبعضهما. ويبدو في معظم الحالات أنه لا يوجد متسع من المكان بين الزمرتين اللتين تكونان في موضع الميتا بالنسبة لبعضهما يسمح بحدوث استبدال محسوس فيه، وهذا واضح في المركبين IV و V التاليين:



تفاعل النترتة
V

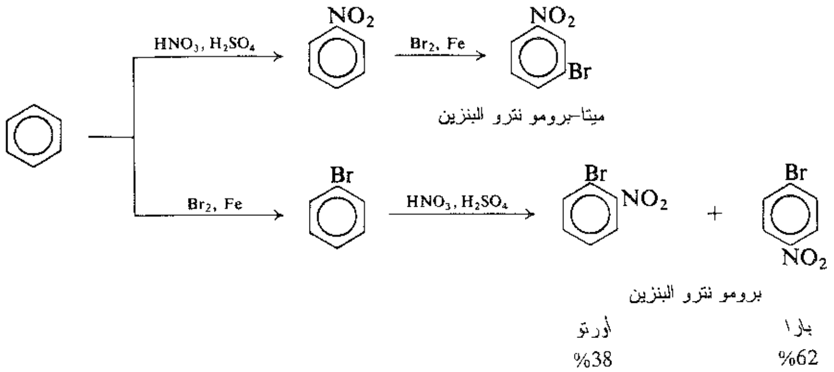


تفاعل النترتة
IV

7.15 التوجيه والاصطناع Orientation and synthesis

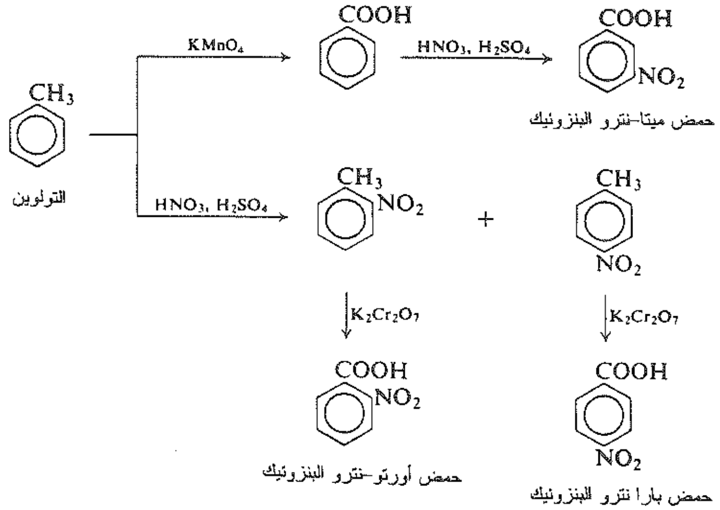
يهدف الاصطناع المخبري، عموماً، كما رأينا سابقاً (الفقرة 14.3) إلى الحصول على مركب وحيد ونقي ويجب أن نتجنب، قدر الإمكان، استعمال التفاعلات التي تعطي مزيجاً من المركبات. لأن هذا ينقص مردود المركب المرغوب ويؤدي إلى مشاكل في عملية تنقيته. لنتذكر ما سبق ولننظر بعض الطرائق التي يمكننا فيها تطبيق معرفتنا في التوجيه في اصطناع مركبات عطرية نقية.

بداية يجب أن نأخذ في الحسبان الترتيب الذي ندخل وفقه المبادلات المختلفة هذه إلى الحلقة. ففي تحضير برومو نترو البنزينات، مثلاً، يبدو واضحاً أنه إذا نَتْرَتْنا أولاً وبعد ذلك بَرْوَمْنا فإننا سنحصل على مماكب الميتا، بينما إذا برومنا أولاً ثم نترتنا بعد ذلك فإننا سنحصل على مزيج من المماكبين أورتو وبارا. ويتوقف الترتيب الذي نتبعه في إجراء الخطوتين على المماكب الذي نرغب في الحصول عليه.



إذا تضمن اصطناعنا، بعد ذلك، تحويل زمرة ما إلى أخرى فيجب علينا أن نأخذ في حسباننا الزمن الذي يتطلبه هذا التحويل. فتعطي أكسدة زمرة المتيل، مثلاً، زمرة الكربوكسيل (الفقرة 11.16). ويتوقف المنتج المتكون في تحضير حموض نترو البنزوئيك من التولوين على أي من التفاعلين الأكسدة أم النترتة يُجرى أولاً.

يعطي الاستبدال الذي تحكمه زمرة منشطة مزيجاً من المماكبين أورتو وبارا، ومع ذلك يجب أن نستفيد غالباً من تفاعلات كهذه، كما في الأمثلة التي رأيناها للتو. ويمكن أحياناً الحصول على المماكب بارا من المزيج بالتبلور التجزيئي. ويكون هذا المماكب الذي هو أكثر تناظراً أقل ذوباناً (الفقرة 4.16) وهو يتبلور في حين يبقى المماكب أورتو منحلاً في المذيب. ويبقى بعض من المماكب بارا، بالطبع، في المحلول مما يؤدي إلى تلويث المماكب أورتو الأمر الذي يجعل من الصعب تنقيته. ويستعمل غالباً في تحضير المماكبات أورتو طرائق خاصة كما سنرى.



يكون الاختلاف في نقاط الغليان، في حالة خاصة من حالات مركبات النترو كبيراً بصورة كافية تسمح بتنقية المماكبين أورتو وبارا بالتقطير التجزيئي. ونتيجة لذلك يمكن تحضير العديد من المركبات العطرية بطريقة أفضل ليس بالاستبدال المباشر، بل بتحويل إحدى الزمر إلى أخرى مبتدئين من مركب النترو الأصلي. وسندرس طرائق التحويل هذه لاحقاً.

8.15 آلية النترتة Mechanism of nitration

ما رأيناه حتى الآن هو تأثيرات المبادلات على التوجيه والتفاعلية في الاستبدال الالكتروفيلي العطري. لنرَ كيف يمكننا تعليل هذه التأثيرات. الخطوة الأولى في تحقيق ذلك هي تفحص آلية التفاعل. لنبدأ بتفاعل النترتة مستعملين البنزين بوصفه ركيزة عطرية.

وآلية النترتة الأكثر قبولاً والتي تجري بوساطة مزيج من حمضي النتريك والكبريت (وهو «الحمض المزيج» الذي شاع استعماله من قبل الكيميائيين العضويين) تتضمن سلسلة التفاعلات التالية:

(1) $$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2HSO_4^- + \oplus NO_2$$

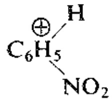
أيون النترونيوم

(2) $$\oplus NO_2 + C_6H_6 \longrightarrow C_6\overset{\oplus}{H}_5\begin{smallmatrix}H\\NO_2\end{smallmatrix}$$ خطوة بطيئة

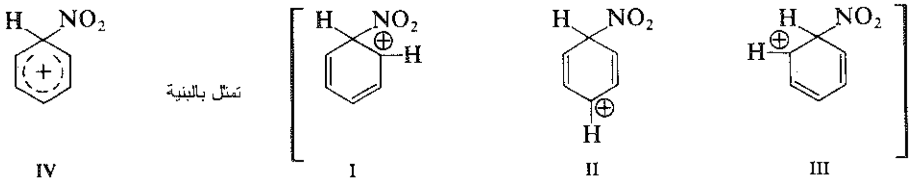
(3) $$C_6\overset{\oplus}{H}_5\begin{smallmatrix}H\\NO_2\end{smallmatrix} + HSO_4^- \longrightarrow C_6H_5{-}NO_2 + H_2SO_4$$ خطوة سريعة

تولد الخطوة (1) أيون النترونيوم $\oplus NO_2$ الدقيقة الالكتروفيلية التي تهاجم الحلقة البنزينية. هذا التفاعل هو ببساطة توازن حمضي ـ أساسي يقوم فيه حمض الكبريت بدور الحمض أما حمض النتريك الأضعف كثيراً فهو يقوم بدور الأساس. يمكن النظر إلى حمض الكبريت القوي جداً على أنه يسبب تأين حمض النتريك على النحو التالي: $HO^-...^+NO_2$، أكثر مما يسبب تأينه بالطريقة العادية $H^+...^-ONO_2$. يوجد أيون النترونيوم المعروف جيداً في أملاح مثل فوق كلورات النترونيوم $NO_2^+ClO_4^-$، وفلوروبورات النترونيوم $NO_2^+BF_4^-$. وقد اكتشف العالم جورج أولاه محاليل أملاح النترونيوم المستقرة هذه في مذيبات مثل نترو الميتان أو حمض الأسيتيك واستعملها في نترتة المركبات العطرية بلطف للحصول على مردود عال عند درجة حرارة الغرفة (الفقرة 16.5).

يجد أيون النترونيوم الباحث عن الالكترونات هذه الالكترونات متاحة، بخاصة، في السحابة الالكترونية π في حلقة البنزين. وهكذا يربط أيون النترونيوم نفسه في الخطوة (2) بإحدى ذرات كربون الحلقة برابطة تشاركية. ويشكل هذا الكربوكاتيون الذي يدعى غالباً بأيون البنزينونيوم benzenonium ion:



ما هي بنية الكربوكاتيون هذا؟ يمكننا تمثيل هذه البنية بإحدى البنى الثلاث (I و II و III) التي تختلف عن بعضها بمواضع الروابط المزدوجة والشحنة الموجبة. يجب أن يكون الأيون الفعلي هجيناً طنينياً لهذه البنى الثلاث.



وهذا يعني، بالطبع، أن الشحنة الموجبة لا تكون متوضعة على إحدى ذرات الكربون، بل تتوزع على الجزيء بأجمعه، وتكون هذه الشحنة قوية عند ذرات الكربون في الأورتو والبارا بالنسبة لذرة الكربون الحاملة لزمرة NO_2—. (سنرى أن توزع الشحنة هذا في الأورتو والبارا مهم). يؤدي توزع الشحنة الموجبة على الجزيء بأكمله بوساطة الطنين إلى جعل هذا الأيون أكثر استقرارا من الأيون الذي يحمل شحنة موجبة متوضعة. وهذا محتمل بسبب هذا الاستقرار الذي يشكله الكربوكاتيون مقارنة مع استقرار البنزين الأصلي نفسه. يمثل هجين الكربوكاتيون أحياناً بالصيغة IV، حيث يمثل الخط المنقط الروابط الجزيئية الناتجة عن الالكترونات π اللامتوضعة.

يشبه هذا التفاعل تفاعل الإضافة إلى الألكنات، حيث تنجذب الدقيقة الالكتروفيلية بوساطة الالكترونات π فتربط نفسها إلى الجزيء لتشكيل الكربوكاتيون. ولكن مصير الكربوكاتيون هذا مختلف عن مصير الأيون المتشكل من الألكن. يعطي ارتباط الزمرة الأساسية بأيون البنزينونيوم منتج إضافة تتخرب فيه الصفة العطرية للحلقة. يلي ذلك (الخطوة 3) وهي قيام HSO_4^- بنزع بروتون معطياً منتج الاستبدال الذي يستبقي على الحلقة المستقرة طنينياً. يعد فقدان البروتون الذي رأيناه أحد التفاعلات النموذجية للكربوكاتيون (الفقرة 21.8)، وهو التفاعل المفضل في هذه الحالة.

ومثل تفاعلات الكربوكاتيون الأخرى التي درسناها، يعد تشكيل الكربوكاتيون (الخطوة 2) الخطوة الأكثر صعوبة، ولكن بمجرد تشكله يفقد الكربوكاتيون بروتوناً بسرعة ليعطي منتجات التفاعل (الخطوة 3). (سنرى برهاناً على ذلك في الفقرة 14.15).

ويشبه الاستبدال الالكتروفيلي الإضافة الالكتروفيلية في كونه عملية ذات خطوات stepwise تتضمن تشكل كربوكاتيون متوسط. غير أن التفاعلين يختلفان في مصير الكربوكاتيون. وعلى الرغم من أن آلية النترتة قد نالت حظاً أوفر من الدراسة مقارنة بآليات تفاعلات الاستبدال العطري الأخرى، فيبدو من الواضح أن هذه التفاعلات تتبع المسار نفسه.

مسألة 1.15 يعتقد أن النترتة بحمض النتريك لوحده تجري بآلية النترتة نفسها التي تجري بوجود حمض الكبريت. اكتب معادلة توضح فيها توليد NO_2^+ من حمض النتريك لوحده.

9.15 آلية السلفنة Mechanism of sulfonation

تتضمن سلفنة كثير من المركبات العطرية الخطوات الآتية:

(1) $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$

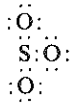
(2) $SO_3 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5^{\oplus}(H)(SO_3^-)$ خطوة بطيئة

(3) $C_6H_5^{\oplus}(H)(SO_3^-) + HSO_4^- \rightleftharpoons C_6H_5{-}SO_3^- + H_2SO_4$ خطوة سريعة

(4) $C_6H_5{-}SO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons C_6H_5{-}SO_3H + H_2O$ يتجه التوازن نحو اليسار

يتولد في الخطوة الأولى الكاشف الالكتروفيلي ثلاثي أكسيد الكبريت، وهذه الخطوة هي ببساطة توازن حمض - أساس، ويكون التوازن هذه المرة بين جزيئات حمض الكبريت الذي يحتوي على زيادة من SO_3.

وحتى إذا لم نستعمل هذا الكاشف، فقد تبين أن SO_3 المتشكل في الخطوة (1) يمكنه القيام بدور الالكتروفيل.



يربط الكاشف الالكتروفيلي SO_3 في الخطوة (2) نفسه بالحلقة البنزينية مشكلاً كربوكاتيوناً متوسطاً. وعلى الرغم من أن ثلاثي أكسيد الكبريت ليس مشحوناً إيجاباً فهو مُعَوز الكترونياً deficient وبالتالي فهو حمض.

يحدث في الخطوة (3) من الآلية فقدان بروتون وتشكيل منتج استبدال مستقر طنينياً. يتحول أنيون حمض بنزين السلفونيك في الخطوة (4) إلى حمض قوي يتفارق بشدة.

يمكن أن يكون الالكتروفيل، مع بعض الركائز العطرية ودرجات معينة من الحموضة الأيون HSO_4^-، أو جزيئات تنقل بسرعة SO_3 أو HSO_3^+ إلى الحلقة العطرية.

> **مسألة 2.15** اكتب معادلة الالكتروفيلات المسلفنة المتشكلة من H_2SO_4: (أ) $H_3SO_4^+$، (ب) HSO_3^+، (جـ) $H_2S_2O_7$.

10.15 آلية الألكلة لفريدل - كرافت Mechanism of Friedel-Crafts alkylation

يكون الالكتروفيل في الألكلة لفريدل - كرافت نموذجياً كربوكاتيوناً. وهو يتشكل أيضاً في توازن حمض - أساس، الذي يكون هذه المرة وفق مفهوم لويس:

(1) $RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + R^{\oplus}$

(2) $R^{\oplus} + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5^{\oplus}(H)(R)$ خطوة بطيئة

$$(3)\qquad \overset{\oplus}{C_6H_5}\!<^{H}_{R} + AlCl_4^- \rightleftharpoons C_6H_5{-}R + HCl + AlCl_3$$ خطوة سريعة

ولا توجد في حالات معينة مشاركة من الكربوكاتيون الحر. وبدلاً من ذلك تنتقل زمرة الألكيل، بدون زوجيها الالكترونيين، مباشرة إلى الحلقة العطرية من المعقد القطبي I المتشكل من $AlCl_3$ وهاليد الألكيل:

$$Cl{-}\overset{\ominus}{Al}(Cl)_2{-}\overset{\oplus}{Cl}{-}R + C_6H_6 \longrightarrow \overset{\oplus}{C_6H_5}\!<^{H}_{R} + AlCl_4^-$$ خطوة بطيئة

I

وهكذا يكون الالكتروفيل إمـا (أ) R^+ أو (ب) جـزيء متيـل مثـل I يمكنـه نقـل R^+ بسـرعة إلـى الحلقـة العطريـة. وازدواجية duality الآلية هذه شائعة في الاستبدال الالكتروفيلي العطري. ينزاح حمض لويس R^+ فـي أي مـن الحـالات من RCl بوساطة حمض لويس آخر هو $AlCl_3$.

نتكلم عن تفاعل لفريدل - كرافت بوصفه اسـتبدالاً الكتروفيليـاً بالنسـبة للحلقـة العطريـة. ومـا تفـاعل الحمـض مـع الأساس إلا تفاعل الالكتروفيل مع النوكليوفيل، والجزيء الذي يوفر الالكترونـات هـو الـذي يبحـث عـن الالكتروفيل. ومن وجهة نظر معاكسة فإن هذا التفاعل يتضمن هجوماً نوكليوفيلياً بوسـاطة الحلقـة العطريـة علـى زمـرة الألكيـل فـي المعقد I. يعد الأيون $AlCl_4^-$ زمرة مغادرة جيدة أفضـل مـن Cl^-. ويحقـق حـمض لويـس $AlCl_3$ الغرض نفسـه الـذي يحققه حمض لوري - برونستد في برتنة الكحول (الفقرة 13.6).

سنعرف عندما ندرس تفاعل فريدل - كرافت بوصفه وسيلة من وسائل الاصطناع (الفقرة 7.16)، أن تفاعل فريدل ــ كرافت بمفهومه الواسع يتضمن متفاعلات أخرى غير هاليدات الألكيل وحموض لويس أخـرى غـير كلوريـد الألمنيـوم نذكر منها BF_3 و $SnCl_4$ و HF وحتى H^+.

مسألة 3.15 كيف تعلل تفاعل البنزين بوجود $AlCl_3$: (أ) مع بروميد نظامي البروبيل معطيـاً إيـزو بروبيـل البـنزين؛ (ب) مع بروميد إيزو البوتيل معطياً ثالثي بوتيل البنزين؛ (جـ) مـع بروميـد نيـو البنتيـل معطيـاً ثـالثي بنتيـل البـنزين؟ (د) بأي من الآليات البديلة لتفاعل فريدل - كرافت يحتمل تشكل هذه المنتجات؟

مسألة 4.15 اكتب جميع خطوات الآليـة الأكـثر احتمـالاً لتفـاعل البـنزين: (أ) مـع كحـول ثـالثي البوتيـل بوجـود H_2SO_4 معطياً ثالثي بوتيل البنزين؛ (ب) مع البروبيلين بوجود H_3PO_4 معطياً إيزو بروبيل البنزين.

11.15 آلية الهلجنة Mechanism of halogenation

تتضمن الهلجنة العطرية التي أُخذت الكلورة مثالاً عليها الخطوات الآتية:

$$(1)\qquad Cl_2 + FeCl_3 \rightleftharpoons Cl_3\overset{\ominus}{Fe}{-}\overset{\oplus}{Cl}{-}Cl$$

II

$$(2)\qquad \underset{II}{Cl_3\overset{\ominus}{Fe}{-}\overset{\oplus}{Cl}{-}Cl} + C_6H_6 \longrightarrow \overset{\oplus}{C_6H_5}\!<^{H}_{Cl} + FeCl_4^-$$ خطوة بطيئة

$$(3)\qquad \overset{\oplus}{C_6H_5}\!<^{H}_{Cl} + FeCl_4^- \longrightarrow C_6H_5{-}Cl + HCl + FeCl_3$$ خطوة سريعة

تكون الخطوة المفتاحية (2) لارتباط الكلور الموجب بالحلقة العطرية. وهذا يبدو غير محتمل، على الرغم من أن هذه الخطوة تتضمن فعلياً مشاركة أيون Cl^+ الحر. وبدلاً من ذلك يشكل كلوريد الحديد مع Cl_2 المعقد II، الذي ينتقل الكلور منه تاركاً الكترونيه مباشرة إلى الحلقة.

وقد رأينا سابقاً (الفقرة 13.9) أن إضافة الهالوجينات إلى الألكنات تتضمن هجوماً مشابهاً للهالوجين الموجب مشكلاً كاتيوناً متوسطاً. غير أن الالكترونات π القلقة الارتباط في الألكن تجعله أكثر تفاعلية من الجزيء X_2 نفسه وفقدان Cl^-. أما جزيء البنزين الأقل تفاعلية فيحتاج إلى مساعدة من حمض لويس، فيحدث التفاعل مع فقدان للزمرة المغادرة الأفضل $FeCl_4^-$. وفي الحقيقة فإن المركبات العطرية الأكثر تفاعلية، أي التي تكون الالكترونات π فيها أكثر متاحية تتفاعل مع الهالوجينات في غياب أي من حموض لويس.

مسألة 5.15 تستطيع بعض الحلقات البنزينية أن تتكلور بالحمض تحت الكلوري HOCl، ويتحفز هذا التفاعل بوساطة H^+. هل يمكنك في ضوء المناقشة التي مر ذكرها أن تقترح دوراً ممكناً لـ H^+؟

مسألة 6.15 تعطي البرومة العطرية المحفزة بحمض لويس (أسيتات التاليوم $Tl(OOCCH_3)_3$) المماكب بارا فقط. اقترح تفسيراً لهذه الانتقائية الفراغية (انظر الفقرة 6.15).

12.15 نزع السلفنة. آلية البرتنة Desulfonation. Mechanism of protonation

عندما يسخن حمض سلفونيك عطري إلى الدرجة 100 ـ 175°س في وسط حمضي، فإنه يتحول إلى حمض الكبريت والهيدروكربون العطري. يكون نزع السلفنة هذا معاكساً تماماً لعملية السلفنة التي تؤدي أصلاً إلى تشكل حمض السلفونيك.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} C_6H_5SO_3H + H_2O$$

هيدروكربون متطاير — حمض سلفونيك غير متطاير

يمكننا إذا طبقنا مبادىء التوازن العادية أن نختار الشروط التي تمكننا من إزاحة التوازن في الاتجاه المرغوب. نحتاج عند إجراء السلفنة إلى استعمال زيادة كبيرة من حمض الكبريت المركز أو المدخن. يؤدي التركيز العالي للكاشف المسلفن والتركيز المنخفض للماء (أو إزالة الماء بالتفاعل مع SO_3) إلى إزاحة التوازن باتجاه حمض السلفونيك أما تفاعل نزع السلفنة فيمكن إجراؤه باستعمال حمض مخفف، أو يجري ذلك غالباً بإمرار بخار ماء عالي التسخين عبر مزيج التفاعل؛ ويؤدي ارتفاع تركيز الماء وإزالة الهيدروكربون المتطاير نسبياً بالجرف ببخار الماء إلى إزاحة التوازن نحو الهيدروكربون.

(1) $$C_6H_5{-}SO_3^- + H^+ \rightleftharpoons C_6\overset{\oplus}{H_5}\begin{matrix} H \\ SO_3^- \end{matrix}$$

(2) $$C_6\overset{\oplus}{H_5}\begin{matrix} H \\ SO_3^- \end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_6 + SO_3$$

يجب أن تكون آلية نزع السلفنة، طبقاً لمبدأ العكوسية الميكروسكوبية (الفقرة 26.8) معاكسة تماماً لآلية السلفنة. وهذا التفاعل هو، ببساطة، مثال على الاستبدال الالكتروفيلي العطري. ويكون الالكتروفيل هنا H^+، ويعد هذا التفاعل برتنة، أو أكثر تحديداً، نزع سلفنة مبرتن.

تتبوأ السلفنة من حيث عكوسيتها وضعاً غير عادي بين تفاعلات الاستبدال العطري الالكتروفيلي. وهي غير عادية أيضاً من ناحية أخرى ، ففي تفاعل السلفنة يكون انزياح الهيدروجين العادي (البروتونيوم) من الحلقة العطرية أسرع مرتين من انزياح الديتريوم. ترتبط هاتان الحقيقتان ببعضهما كما سنرى في الفقرة 14.15، وهي تعطينا صورة مفصلة عن السلفنة وعن الاستبدال الالكتروفيلي العطري بصورة عامة.

مسألة 7.15 ما هو المنتج أو المنتجات عن: (أ) البرومة الأحادية للتولوين؛ (ب) البرومة الأحادية لحمض بارا-تولوين السلفونيك، يلي ذلك معالجة المنتجات بحمض وبخار ماء مسخن بشدة. (جـ) استعمل المبدأ الوارد في (ب) والأفكار الواردة في الفقرة (7.15) في وضع ترسيمة لاصطناع أورتو-ثنائي برومو البنزين، ثم أورتو-برومو كلورو البنزين انطلاقاً من البنزين.

13.15 آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: لمحة موجزة

Mechanism of electrophilic aromatic substitution: a summary

يبدو أن تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري تجري وفق آلية وحيدة. يمكن إيجاز هذه الآلية باستعمال YZ كاشفاً كما يلي:

(1) $$C_6H_6 + Y^+ \longrightarrow C_6\overset{\oplus}{H_5}\!<^{H}_{Y}$$ خطوة بطيئة

(2) $$C_6\overset{\oplus}{H_5}\!<^{H}_{Y} + :Z^- \longrightarrow C_6H_5{-}Y + H{:}Z$$ خطوة سريعة

تتضمن الآلية خطوتين أساسيتين: أولاهما هجوم الكاشف الالكتروفيلي على الحلقة مشكلاً كربوكاتيوناً صيغته:

$$C_6\overset{\oplus}{H_5}\!<^{H}_{Y}$$

أما الثانية فحذف بروتون من الكربوكاتيون هذا بأساس ما. وتتضمن كل حالة تفاعل حمض - أساس يولد الدقيقة المهاجمة. ويجري الاستبدال الفعلي عبر هاتين الخطوتين.

وجدنا أن الالكتروفيل Y يحمل شحنة موجبة، وهذا هو حاله في أغلب الأحيان. غير أنه ليس ضرورياً أن يكون موجباً، إذ يمكن أن يكون معتدلاً مثل SO_3 في تفاعل السلفنة حيث يكون معوزاً الكترونياً، وبالتالي باحثاً عن الالكترونات. يولد الهجوم الكربوكاتيون ليس بسبب وجود شحنة موجبة على الالكتروفيل، بل لأن الحلقة تقدم الكتروناتها لربط الالكتروفيل إليها.

يأتي معظم الدعم لهذه الآلية من البرهان عن طبيعة الدقيقة المهاجمة في كل من هذه التفاعلات. وهذا البرهان هو أن الاستبدال هو الكتروفيلي. ويأتي هذا البرهان بدوره بصورة رئيسة من الحركية المدعمة بالمشاهدات الأخرى

المتنوعة مثل القوة المنترتة لأملاح النترونيوم المتشكلة مسبقاً (الفقرة 8.15) أو إعادات الترتيب الشبيهة بالكربوكاتيونية في بعض تفاعلات الألكلة لفريدل - كرافت (المسألة 3.15). لقيت الطبيعة الالكتروفيلية لهذه التفاعلات دعماً من حقيقة أن التفاعلات الأخرى التي تبدي التفاعلية وملامح التوجيه نفسها تلائم نموذج الآلية نفسه.

دعنا نتحول الآن إلى برهان من نوع آخر وهو دراسة التأثيرات النظيرية.

مسألة 8.15 تمارس الزمر المرتبطة بالحلقة عند تعرضها للهجوم في كل من التفاعلات الآتية تأثيرات من الأنواع الموجزة في الفقرة 5.15. اقترح الكتروفيلاً ممكناً في كل حالة واكتب الآلية المحتملة:

(أ) $ArH + R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$

(ب) $ArH + Ar'N_2^+Cl^- \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar'$

(جـ) $ArH + HONO \xrightarrow{H^+} Ar{-}NO + H_2O$

مسألة 9.15 عندما يعالج الفينول بـ D_2SO_4 المنحل في D_2O (كبريتات الديتريوم في الماء الثقيل) يتشكل الفينول المحتوي على الديتريوم بدلاً من الهيدروجين في مواضع الأورتو والبارا بالنسبة للزمرة $-OH$, يخضع البنزين لتبادل مشابه ولكن بصورة أبطأ كثير. ولا يقوم حمض بنزين السلفونيك في هذه الشروط بمثل هذا التبادل كلية. (أ) اكتب مخططاً للآلية الأكثر احتمالاً للتبادل هيدروجين - ديتريوم في المركبات العطرية. (ب) ما هو الكاشف المهاجم في كل حالة، وما هو الصنف العام الذي ينتسب إليه هذا التفاعل؟

14.15 آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري: خطوتا الآلية

Mechanism of electrophilic aromatic substitution: the two steps

تكلمنا حتى الآن فقط عن الدليل الذي يشير إلى أن هذه التفاعلات الكتروفيلية. وبيّنا ما هي الالكتروفيلات الفعلية المحتملة. ولكن هذا جزء فقط من الآلية. إذا سلمنا أن الاستبدال هو الكتروفيلي فكيف يمكننا أن نعرف أن الاستبدال الالكتروفيلي العطري يتضمن مرحلتين:

(1) $ArH + Y^+ \longrightarrow \overset{\oplus}{Ar}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Y}$ خطوة بطيئة: المعينة لسرعة التفاعل

(2) $\overset{\oplus}{Ar}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Y} + :Z \longrightarrow Ar{-}Y + H{:}Z$ خطوة سريعة

بدلاً من خطوة وحيدة:

(أ1) $ArH + Y^+ \longrightarrow \left[Ar\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Y} \right]^+ \longrightarrow Ar{-}Y + H^+$

وكيف يمكننا أن نعرف أن الخطوة الأولى أبطأ بكثير من الثانية؟

وجد الجواب على هذا السؤال في سلسلة من الدراسات بدأها لارس ميلاندر من جامعة غوتنبرغ وأغناها باحثون آخرون. فقد أخضعت تشكيلة من المركبات العطرية الموسومة بالديتريوم أو التريتيوم إلى تفاعلات النترتة والبرومة والألكلة بفريدل - كرافت. وقد وجد أن الديتريوم والتريتيوم في هذه التفاعلات ينزاحان بالسرعة نفسها التي ينزاح فيها البروتيوم. لوحظ أنه لا يوجد تأثير نظيري محسوس.

كنا قد رأينا أن الرابطة كربون - ديتريوم تتكسر بصورة أبطأ كثيراً من كسر الرابطة كربون — بروتيوم، وأن كسر الرابطة كربون - تريتيوم هو الأكثر بطأً. ومثل هذه التأثيرات النظيرية الأولية كبيرة، فالنسبة k^H/k^D تتراوح بين 5 و 8 أما النسبة k^H/k^T فهي أكبر مرتين تقريباً من النسبة السابقة. إذن كيف يمكننا تفسير انعدام التأثير النظيري هنا؟ إذا كانت سرعات إزاحة نظائر الهيدروجين المختلفة هي نفسها، فإن هذا يعني فقط أن التفاعلات التي نقارن سرعاتها لا تتضمن كسر الرابطة كربون - هيدروجين.

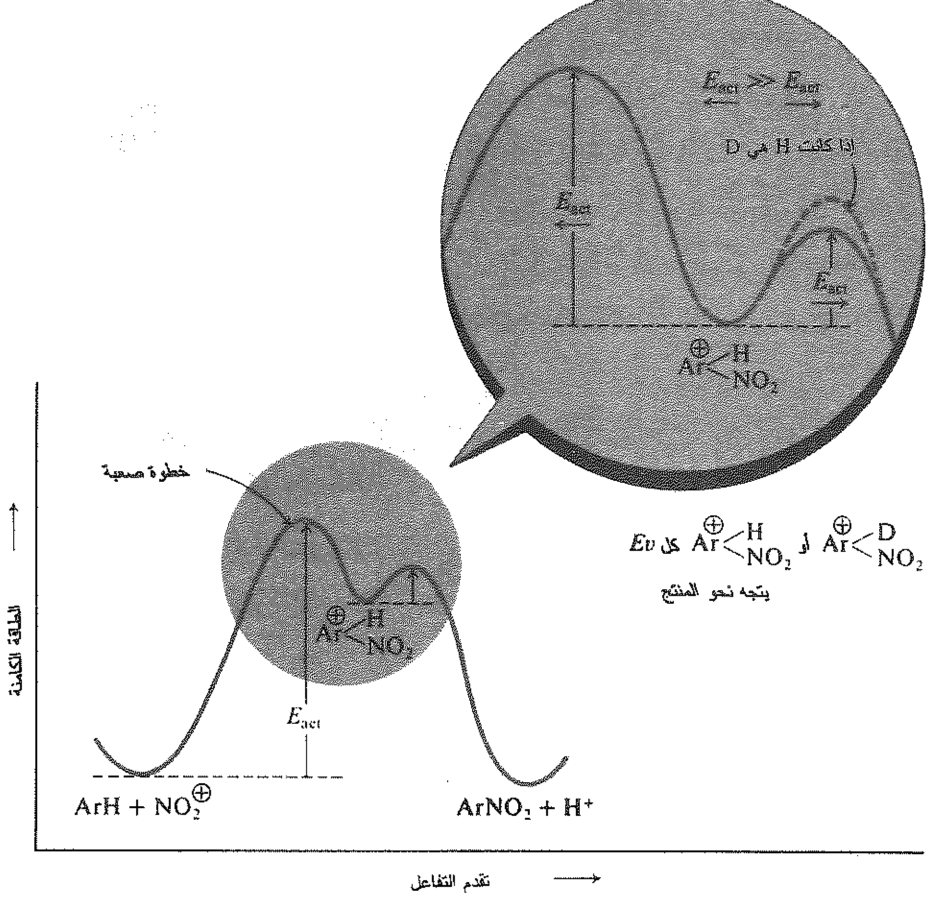
يتوافق هذا التفسير مع آليتنا. تتعين السرعة الكلية للاستبدال بالارتباط البطيء للكاشف الالكتروفيلي بالحلقة العطرية لتشكيل كربوكاتيون. يفقد الكربوكاتيون بمجرد تشكله أيون الهيدروجين — البروتون أو الديتريوم — بسرعة مشكلاً منتجات التفاعل. وبذلك تكون الخطوة (1) هي المعينة لسرعة التفاعل. وبما أنها لا تتضمن كسر الرابطة كربون - هيدروجين، فإن سرعتها، وبالتالي السرعة الكلية للتفاعل، تكون مستقلة عن نظير الهيدروجين الموجود.

إذا تضمن الاستبدال خطوة وحيدة مثل (1أ) فإن هذه الخطوة هي المعينة لسرعة التفاعل، وبما أنها تشتمل على كسر الرابطة كربون - هيدروجين فإنه من الممكن عندئذ ملاحظة التأثير النظيري. أو إذا كانت الخطوة (2) من الآلية ثنائية الخطوة بطيئة كفاية بالنسبة للخطوة (1)، مما يسمح لها بالتأثير في السرعة الكلية للتفاعل، يمكننا مرة أخرى أن نتوقع تأثيراً نظيرياً. (وفي الحقيقة تبدي السلفنة تأثيراً نظيرياً صغيراً يعود إلى هذا السبب نفسه كما سنرى فيما بعد. وحتى في السلفنة فإن السرعة الكلية لتفاعل تحكمه بصورة رئيسة الخطوة (1)).

وهكذا يؤكد غياب التأثير النظيري ليس الطبيعة ثنائية الخطوة للاستبدال الالكتروفيلي العطري فحسب، بل يؤكد أيضاً السرعتين النسبيتين لخطوتي التفاعل. تكون خطوة ارتباط الالكتروفيل إلى ذرة كربون الحلقة هي الخطوة الصعبة (انظر الشكل 2.15)، ولكنها تكون بالصعوبة نفسها سواء كان الكربون حاملاً للبروتيوم أو الديتريوم. أما الخطوة التالية وهي فقدان البروتون فتكون سهلة. وعلى الرغم من أنها أبطأ كثيرا في حالة الديتريوم منها في حالة البروتيوم، فهذا لا يشكل في الحقيقة اختلافاً، لأن سرعة هذه الخطوة لا تؤثر في السرعة الكلية للتفاعل سواء كانت هذه الخطوة أسرع أو أبطأ قليلاً.

لننظر إلى هذه المسألة بتمعن أكبر (الشكل 2.15). ينتقل كل كربوكاتيون يتشكل سواء كان I(H) أو I(D) إلى المنتج، حيث أن حاجز الطاقة إلى اليمين (الذي يلي الكربوكاتيون) يبقى أدنى من حاجز الطاقة إلى اليسار (أي خلف الكربوكاتيون)، سواء كان هذا الحاجز أعلى قليلاً (حالة الديتريوم) أو أدنى قليلاً في حالة البروتيوم.

I(H) I(D)



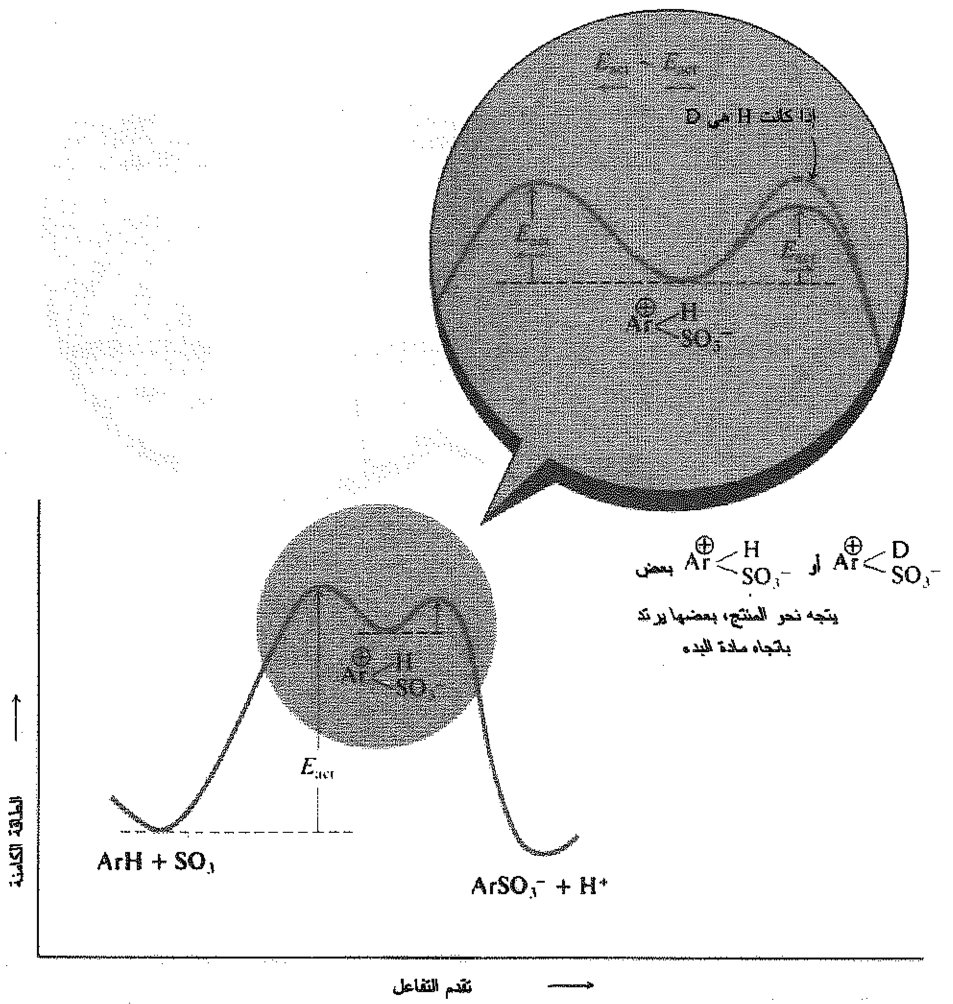
الشكل 2.15 : تفاعل النترتة. يكون تشكيل الكربوكاتيون خطوة التحكم في سرعة التفاعل، وهي تحدث بسرعة متساوية تقريباً سواء كان البروتيوم (H) أو الديتريوم (D) واقعاً عند نقطة الهجوم. تتجه جميع الكربوكاتيونات نحو المنتج. لا يوجد أي تأثير نظيري والنترتة تفاعل لاعكوس.

لكن حاجز الطاقة الواقع خلف الكربواكاتيون، ما هو إلا طاقة التنشيط E_{act} للخطوة (1) العكوسة. وهذا التفاعل العكوس هو الذي يجب أن يكون أبطأ من الخطوة (2) إذا كانت الخطوة (1) هي حقاً الخطوة المعينة لسرعة التفاعل (الفقرة 15.5). يبين المخطط التالي الخطوات المختلفة معبراً عنها بثوابت السرعة k:

$$\text{ArH} + {}^+\text{NO}_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{(1)}{\underset{\mathbf{1}}{\text{Ar}^{\oplus}(\text{H})(\text{NO}_2)}} \xrightarrow[(2)]{k_2} \text{Ar—NO}_2 + \text{H}^+ \qquad k_2 \gg k_{-1}$$

يمكننا أن نرى لماذا تكون النترتة والتفاعلات المشابهة لها لاعكوسة. ففي النترتة العكوسة يتبرتن نترو البنزين (عكس التفاعل 2) مشكلاً الكربوكاتيون I؛ ولكن هذا، بالطبع، لا يختلف عن الأيون I المتشكل في عملية النترتة، ويبقى الأمر نفسه: وهو إعادة تشكيل نترو البنزين.

ويبدي تفاعل السلفنة، خلافاً لغالبية تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي تأثيراً نظيرياً معتدلاً، فقد لوحظ أن انزياح الهيدروجين العادي (البروتيوم) من الحلقة العطرية يكون أسرع مرتين من انزياح الديتريوم.



الشكل 3.15 : تفاعل السلفنة. تتجه بعض الكربوكاتيونات نحو المنتج، بينما يرتد بعضها نحو المادة الأولية. يوجد في هذه الحالة تأثير نظيري، ويكون تفاعل السلفنة عكوساً.

هل يعني هذا أن السلفنة تجري وفق آلية تختلف عن آليـة النترتـة وتتـألف مـن خطـوة وحيـدة؟ ليـس الأمـر كذلـك بالتأكيد.

$$ArH + SO_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\ \overset{(1)}{} \ Ar^{\oplus}\!\begin{smallmatrix} H \\ SO_3^- \end{smallmatrix} \ \overset{(2)}{\xrightarrow{k_2}} \ Ar{-}SO_3^- + H^+ \qquad k_2 \sim k_{-1}$$

II

وتفاعل السلفنة، خلافاً لمعظم تفاعلات الاستبدال، عكوس، وهـذه الحقيقـة هـي التي تعطينـا مفتـاح الحـل. تعنـي العكوسية أن الكربوكاتيون II يمكنه فقدان SO_3 مشكلاً الهيدروكربون. ومن الواضح أن التفاعل (2) ليس أسرع كثيراً من معكوس التفاعل (1). يجب أن تكون الحواجز الطاقية على جانبي الكربوكاتيون II في تفاعل السلفنة على الارتفاع نفسه تقريبـاً، ممـا يجعـل بعـض الأيونـات تسـير فـي أحـد الاتجـاهين، بينمـا يسـير بعضهـا الآخـر فـي الاتجـاه الآخـر

(الشكل 3.15). والآن سواء كان الكربوكاتيون II(D) أو II(H) فإن حاجز الطاقة إلى اليسار (أي خلف الكربوكاتيون) له الارتفاع نفسه. ولكن يجب أن تنكسر الرابطة كربون ـ هيدروجين عند صعود حاجز الطاقة الواقع إلى يمين الكربوكاتيون (أي أمامه)، وهكذا يكون هذا الحاجز أعلى في حالة الكربوكاتيون II(D) منه في حالة الكربوكاتيون II(H). ترتد الأيونات الأكثر دوترة من الأيونات العادية نحو المادة الأولية، وهكذا تكون السلفنة الكلية أكثر بطأً في حالة البنزين المدوتر. يسمح لنا الشكل الخاص لمنحني الطاقة الكامنة الذي يمثل السلفنة العكوسة بملاحظة التأثير النظيري أيضاً.

يمكن الكشف عن التأثيرات النظيرية في أنواع أخرى من تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي حتى النترتة وذلك عند استعمال ركائز عطرية مختارة وخاصة الشديدة الإعاقة الفراغية. يمكن لحجم التأثير النظيري في تفاعلات معينة أن يتبدل بإجراء تغييرات في الشروط التجريبية، وفي الطريقة التي تبين اعتماده على السرعتين النسبيتين للخطوة (2) ومعكوس الخطوة (1). يوجد شك قليل بأن جميع التفاعلات تتبع الآلية ثنائية الخطوة نفسها، ولكن مع وجود اختلافات في شكل منحنيات الطاقة الكامنة. يوجد لدى الكيميائي وسيلة دقيقة للغاية لتحري التأثيرات النظيرية عند اختباره لآليات التفاعلات العضوية.

مسألة 10.15 استطاع أولاه Olah أن يعزل عند معالجة المسيتيلين (1،3،5–ثلاثي متيل البنزين) بـ HF و BF_3 وفي درجات منخفضة من الحرارة مادة صلبة بلون أصفر فاتح يدخل في تركيبها المسيتيلين و HF و BF_3 بالنسب التالية: 1:1:1 (انظر الفقرة 16.5). يذوب هذا المركب في المذيبات العضوية بصورة ضئيلة، ويوصل التيار الكهربائي عندما يكون منصهراً. وقد أظهر التحليل الكيميائي له وجود الأيون BF_4^-، كما أطلق عند تسخينه BF_3 مولداً المسيتيلين. ما هي البنية المحتملة للمركب الأصغر؟ يعد عزل هذا المركب والمركبات ذات العلاقة دليلاً قوياً على آلية الاستبدال الالكتروفيلي العطري. كيف تفسر ذلك؟

15.15 التفاعلية والتوجيه Reactivity and orientation

رأينا أن بعض الزمر تنشط الحلقة البنزينية وتوجه الاستبدال نحو مواضع الأورتو والبارا، أما الزمر الأخرى فتخمل الحلقة (ما عدا الهالوجينات) وتوجه الاستبدال نحو مواضع الميتا. لنرَ إذا كان باستطاعتنا تعليل هذه التأثيرات على أساس المبادئ التي تعلمناها سابقاً.

بداية يجب أن نتذكر أن التفاعلية والتوجيه مسألتان تتعلقان بالسرعات النسبية للتفاعل. نقول عن زمرة المتيل أنها تنشط الحلقة لأنها تجعلها تتفاعل بصورة أسرع من البنزين؛ وتسبب التوجيه إلى الأورتو والبارا لكونها تجعل مواضع الأورتو والبارا أسرع تفاعلاً من مواضع الميتا.

والآن نحن نعرف أنه مهما كان الكاشف النوعي المستعمل فإن سرعة الاستبدال الالكتروفيلي العطري تتعين بسرعة الخطوة البطيئة نفسها، وهي هجوم الالكتروفيل على الحلقة مشكلاً كربوكاتيوناً:

$$C_6H_6 + Y^+ \longrightarrow C_6H_5{\overset{\oplus}{}}\!<^{H}_{Y}$$

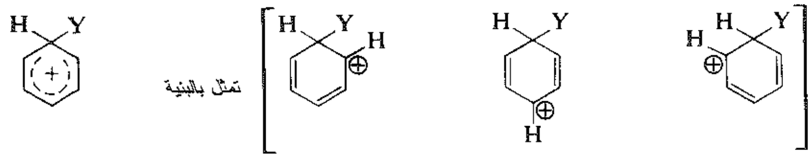
المرحلة البطيئة: المرحلة المعينة لسرعة التفاعل

يجب أن تكون أية تغيرات في سرعة الاستبدال ناتجة عن الاختلافات في سرعة هذه الخطوة.

يتعين الاختلاف في سرعة تشكل الكربوكاتيونات في التفاعلات الشبيهة بالاختلاف في طاقة التنشيط E_{act}، أي

بالاختلاف في استقرارية الحالات الانتقالية. يجب أن تقوم العوامل التي تثبت الأيون بتوزيع الشحنة الموجبة فيه للسبب نفسه بتثبيت الكربوكاتيون الأولي للحالة الانتقالية، وقد رأينا ذلك في تفاعلات الكربوكاتيونات الأخرى التي درسناها. ونتوقع هنا أيضاً أن يتشكل الكربوكاتيون الأكثر استقراراً بسرعة أكبر. ولذلك فسنركز على الاستقرارات النسبية للكربوكاتيونات.

يكون الكربوكاتيون المتوسط في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري هجيناً للبنى I و II و III والتي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة حول الحلقة ومركزة، بخاصة، في مواضع الأورتو والبارا بالنسبة لذرة الكربون التي تتعرض للهجوم.

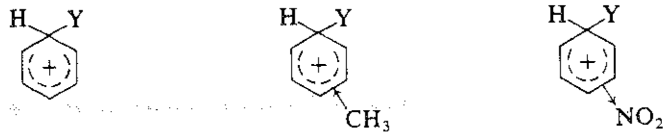


IV I II III

يجب أن تؤثر الزمرة المرتبطة أصلاً بالحلقة البنزينية في استقرار الكربوكاتيون إما بتشتيت الشحنة الموجبة أو تقويتها وذلك حسبما تكون الزمرة مانحة للالكترونات أو ساحبة لها.

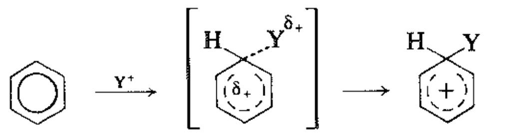
16.15 نظرية التفاعلية Theory of reactivity

لمقارنة سرعات الاستبدال في البنزين والتولوين ونترو البنزين، علينا أن نقارن بنى الكربوكاتيونات المتشكلة من المركبات الثلاثة:



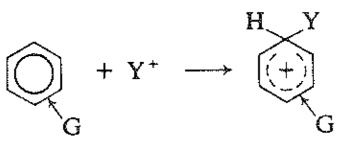
I II III

تسعى زمرة المتيل (II) بمنحها الالكترونات إلى تعديل الشحنة الموجبة للحلقة فتصبح هي نفسها أكثر إيجابية؛ ويؤدي هذا التشتيت للشحنة الموجبة إلى تثبيت الكربوكاتيون. ويقوم التأثير التحريضي بالطريقة نفسها بتثبيت الشحنة الموجبة المتنامية في الحالة الانتقالية مؤدياً إلى زيادة في سرعة التفاعل.



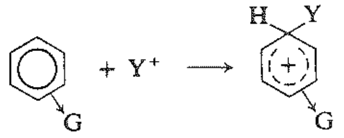
تملك الزمرة NO_2–، من ناحية أخرى، تأثيراً تحريضياً ساحباً للالكترونات (III) وهي تميل إلى تقوية الشحنة الموجبة في الحلقة مؤدية إلى عدم استقرار الكربوكاتيون والى بطء في سرعة التفاعل.

تتوقف التفاعلية في الاستبدال الالكتروفيلي العطري على ميل المتبادلات إلى منح الالكترونات أو سحبها. **تنشط الزمرة المانحة للالكترونات الحلقة، أما الزمرة الساحبة للالكترونات فتخملها.**



G: تمنح الالكترونات:
تزيد من استقرار الكربوكاتيون
تنشط الحلقة

G = $-NH_2$
$-OH$
$-OCH_3$
$-NHCOCH_3$
$-C_6H_5$
$-CH_3$



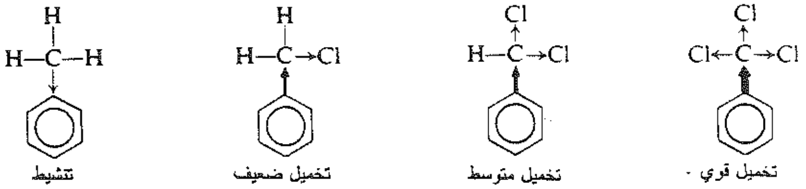
G: تسحب الالكترونات
تقلل من استقرار الكربوكاتيون
تخمل الحلقة

G = $-N(CH_3)_3^+$
$-NO_2$
$-CN$
$-SO_3H$
$-COOH$
$-CHO$
$-COR$
$-X$

تشبه الزمر الألكيلية الأخرى زمرة CH_3– في منحها للالكترونات وهي مثلها تنشط الحلقة. فمركب ثالثي بوتيل البنزين، مثلاً، أكثر تفاعلية من البنزين تجاه النترتة بـ 16 مرة. لا يعود المنح الالكتروني للزمرتين NH_2– و OH– والزمرتينOCH_3– و $NHCOCH_3$– إلى تأثيرهما التحريضي بل إلى تأثيرهما الطنيني، وسيناقش ذلك لاحقاً (الفقرة 18.15).

تعرفنا سابقاً إلى التأثير الالكتروني الساحب للالكترونات للهالوجينات (الفقرة 13.6). تحمل الزمرة $N(CH_3)_3^+$– شحنة موجبة كاملة وهي، بالطبع، قوية الجذب للالكترونات. أما في الزمر المخملة (مثل NO_2– و CN– و $COOH$–) فتكون ذرتها المرتبطة مباشرة إلى الحلقة مرتبطة بدورها إلى ذرات أكثر كرسلبية (مثل الأكسجين أو النتروجين) برابطة متعددة (مزدوجة أو ثلاثية). تجذب هذه الذرات الكهرسلبية الالكترونات π المتحركة جاعلة من الذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة معوزة الكترونياً، يحدث هذا العوز الالكتروني نتيجة الجذب الالكتروني للذرة المرتبطة مباشرة بالحلقة.

يمكن أن نتوقع أن إبدال ذرة هيدروجين في زمرة CH_3– بهالوجين يؤدي إلى إنقاص ميل الزمرة للمنح الالكتروني، أو ربما لتحويلها إلى زمرة ساحبة للالكترونات. وفي الحقيقة أن الأمر كذلك. وقد وجد أن تفاعلية التولوين تجاه النترتة أكبر بـ 25 مرة مما هي في البنزين.



أما تفاعلية كلوريد البنزيل فتساوي ثلث تفاعلية البنزين فقط. وهكذا تعد الزمرة CH_2Cl– ضعيفة التخميل. تؤدي الإزاحة اللاحقة للهالوجين محل الهيدروجين إلى تشكل الزمرتين $CHCl_2$– و CCl_3– وبالتالي إلى تخميل أقوى للحلقة.

17.15 نظرية التوجيه Theory of orientation

لننظر بتمعن أكثر في الحقائق قبل أن نعلل التوجيه في الاستبدال الالكتروفيلي.

تنشط الزمرة المنشطة جميع المواضع في الحلقة البنزينية، وتكون حتى مواضع الميتا بالنسبة لها أكثر تفاعلية من أي

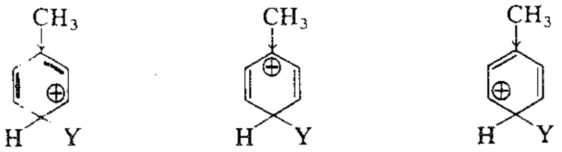
موضع وحيد في البنزين نفسه. وهي توجه إلى الأورتو والبارا بصورة أكبر مقارنة مع مواضع الميتا.

أما الزمر المخملة فهي تخمل جميع المواضع في الحلقة، وحتى مواضع الميتا بالنسبة لها. وهي توجه إلى الميتا لأنها ببساطة تخمل مواضع الأورتو والبارا أكثر مما تخمل مواضع الميتا.

يظهر التوجيه إلى الأورتو والبارا والتوجيه إلى الميتا بالطريقة نفسها: **يكون تأثير أي زمرة منشطة كانت أم مخملة أقوى في مواضع الأورتو والبارا.**

لنتأكد ما إذا كان هذا هو ما نتوقعه، علينا أن نجري مقارنة، مثلاً، بين الكربوكاتيونات المتشكلة من هجوم الالكتروفيل على مواضع البارا والميتا في التولوين وهو المركب الذي يحتوي على زمرة منشطة. وكل من هذه الكربوكاتيونات هجين لثلاث بنى (من I إلى III في حالة الهجوم على البارا، ومن IV إلى VI في حالة الهجوم على الميتا). نجد في إحدى البنى الست وهي البنية II شحنة موجبة متوضعة على ذرة كربون الحلقة التي ترتبط بها الزمرة $-CH_3$. وعلى الرغم من أن الزمرة CH_3- تمنح الالكترونات إلى جميع مواضع الحلقة إلا أن قوة منحها تكون أكبر إلى ذرة الكربون الأقرب لها، وبالتالي فإن البنية II هي، بخاصة، البنية الأكثر استقراراً.

الهجوم على البارا

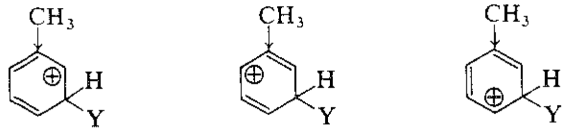


I II III

مستقرة (بصورة خاصة):
شحنة موجبة على
الكربون الحامل للمبادل

يكون الكربوكاتيون الهجين الناتج من الهجوم على موضع البارا أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على موضع الميتا بسبب المساهمة المقدمة من البنية II.

الهجوم على الميتا

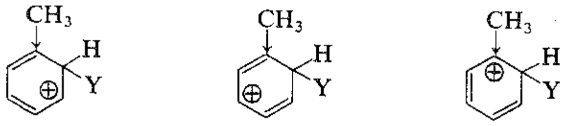


IV V VI

ولذلك يكون الاستبدال في البارا أسرع من الاستبدال في الميتا.

يمكن أن نرى بالطريقة نفسها أن الهجوم على موضع الأورتو (البنى VII ـ IX) يعطي أيضاً كربوكاتيوناً أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على الموضع ميتا، وذلك بفضل مساهمة البنية IX.

الهجوم على الأورتو



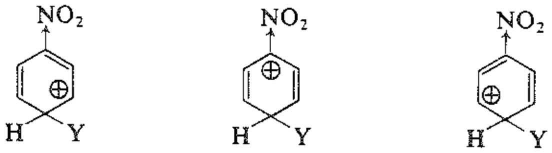
VII VIII IX

مستقرة (بصورة خاصة):
شحنة موجبة على
الكربون الحامل للمبادل

وهكذا يكون الاستبدال في الأورتو والبارا في التولوين أسرع مما هو في الميتا، لأن المنح الالكتروني لزمرة CH_3– أكثر فعالية في حالة الهجوم على الأورتو والبارا منه في حالة الهجوم على الميتا.

والآن لنقارن الكربوكاتيونات المتشكلة نتيجة الهجوم على المواضع أورتو وبارا في نترو البنزين وهو مركب يحتوي على زمرة مخملة. ويعد كل من هذه الكربوكاتيونات هجيناً للبنى الثلاث (X – XII في حالة الهجوم على البارا، و XIII - XV في حالة الهجوم على الميتا). تتوضع الشحنة الموجبة في إحدى البنى الست على ذرة الكربون التي ترتبط بها NO_2–.

الهجوم على البارا

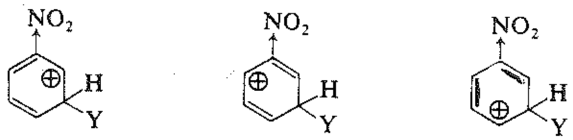


X XI XII

غير مستقرة (بصورة خاصة):
شحنة موجبة على

وعلى الرغم من أن NO_2– تسحب الالكترونات من جميع المواضع، ويكون سحبها أكبر من ذرة الكربون الأقرب إليها، فإن لذرة الكربون هذه الموجبة سلفاً ميل قليل لتوطين الشحنة الموجبة للكربوكاتيون. ولذلك فإن البنية XI غير مستقرة وتساعد قليلاً في استقرار الأيون الناتج من الهجوم على موضع البارا. يكون الأيون المتشكل عند الهجوم على البارا، في الواقع، هجيناً للبنيتين X و XII فقط. وتنحصر الشحنة الموجبة بصورة رئيسة عند ذرتي كربون فقط. ويكون هذا الأيون أقل استقراراً من الأيون الناتج من الهجوم على موضع الميتا، الذي يعد بدوره هجيناً لثلاث بنى تكون الشحنة الموجبة فيه موزعة على ثلاث ذرات كربونية. ولذلك يحدث الاستبدال في البارا بصورة أبطأ من الاستبدال في الميتا.

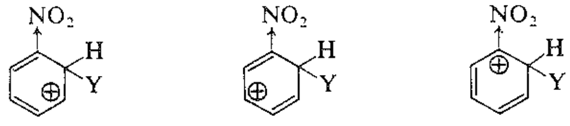
الهجوم على الميتا



XIII XIV XV

يمكن أن نرى بالطريقة نفسها أن الهجوم على الموضع أورتو (البنى XVI – XVIII) يعطي كربوكاتيوناً أقل استقراراً من الكربوكاتيون الناتج من الهجوم على الموضع ميتا بسبب عدم استقرار البنية XVIII.

الهجوم على الأورتو



XVI XVII XVIII

غير مستقرة (بصورة خاصة):
شحنة موجبة على
الكربون الحامل للمبادل

وهكذا يكون الاستبدال في الأورتو والبارا في نترو البنزين أبطأ من الاستبدال في الميتا، لأن السحب الالكتروني لزمرة NO_2– أكثر فعالية في حالة الهجوم على مواضع الأورتو والبارا منه في حالة الهجوم على الميتا.

ولذلك نحن نرى أن التوجيه إلى الأورتو والبارا بفعل الزمر المنشطة والتوجيه إلى الميتا بفعل الزمر المخملة يتأتى منطقياً من بنية الكربوكاتيون المتوسط. وتكون شحنة الكربوكاتيون أقوى ما يمكن في مواضع الأورتو والبارا بالنسبة لنقطة الهجوم، ولذلك فإن الزمرة المرتبطة في أي من هذه المواضع تمارس التأثير الأقوى سواء كانت منشطة أم مخملة.

أما السلوك غير العادي للهالوجينات التي توجه إلى الأورتو والبارا بالرغم من كونها مخملة فينتج عن محصلة تأثيرين متعاكسين، وسيدرس هذا السلوك في الفقرة 19.15.

18.15 المنح الالكتروني عبر الطنين Electron release via resonance

رأينا أن المبادل يؤثر في كل من التفاعلية والتوجيه في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري بوساطة ميلها لمنح الالكترونات أو سحبها. ودرسنا حتى الآن المنح والسحب الالكترونيين بفعل التأثير التحريضي، الذي ينتج فقط عن كهرسلبية المبادل المعني.

غير أن هناك زمراً (مثل NH_2– و OH– ومشتقاتهما) تقوم بدور منشطات قوية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي العطري، على الرغم من احتوائها ذرات كهرسلبية وتستطيع أن تبدي بطرائق أخرى تأثيرات تحريضية ساحبة للالكترونات. فإذا كان أسلوبنا في حل المسألة صحيحاً فإنه يجب على هذه الزمر منح الكتروناتها بطريقة أخرى غير تأثيراتها التحريضية، ومن المعتقد أنها تفعل ذلك بفعل تأثيرها الطنيني resonance effect. ولكن قبل أن نناقش هذا دعنا نتذكر قليلاً ما نعرفه عن النتروجين والأكسجين.

وعلى الرغم من كهرسلبية النتروجين، فإن النتروجين في الزمرة NH_2– أساسي ويميل للمشاركة بزوجيه الالكترونيين الباقيين مكتسباً شحنة موجبة. تكتسب المركبات العضوية ذات العلاقة بالأمونيا بروتونات مشكلة أملاح أمونيوم مستبدلة، شأنها في ذلك شأن الأمونيا التي تكتسب بروتوناً معطية أيون الأمونيوم (NH_4^+).

$$\ddot{N}H_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+ \qquad R\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow RNH_3^+$$

$$R_2\ddot{N}H + H^+ \longrightarrow R_2NH_2^+ \qquad R_3\ddot{N} + H^+ \longrightarrow R_3NH^+$$

تبدي زمرة OH– أساسية مشابهة ولكنها أضعف؛ وقد تعرفنا سابقاً على أيونات الأكسونيوم ROH_2^+.

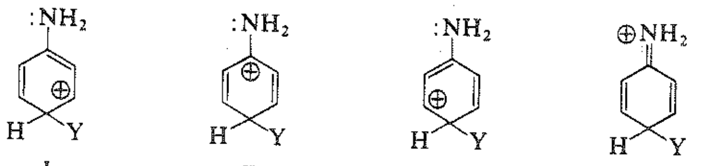
$$H_2\ddot{O} + H^+ \longrightarrow H_3O^+ \qquad R\ddot{O}H + H^+ \longrightarrow ROH_2^+$$

يمكن أن نعلل تأثيري الزمرتين NH_2– و OH– على الاستبدال الالكتروفيلي العطري بافتراض أن النتروجين والأكسجين يمكنهما التشارك بأكثر من زوجين من الالكترونات، مما يؤدي إلى اكتسابهما شحنة موجبة.

يعد الكربوكاتيون المتشكل من االهجوم على البارا بالنسبة للزمرة NH_2– في الإنيلين، مثلاً، هجيناً ليس فقط للبنى I و II و III الحاملة لشحنات موجبة متوضعة على ذرات كربون الحلقة، بل أيضاً للبنية IV التي تكون شحنتها الموجبة محمولة على النتروجين. تكون البنية IV، بخاصة، مستقرة لأن كل ذرة فيها (ما عدا الهيدروجين بالطبع) تملك ثمانيّة الكترونية كاملة. وهذا الكربوكاتيون الناتج من الهجوم على البنزين نفسه، أو الكربوكاتيون المتشكل من الهجوم على الموضع ميتا بالنسبة لزمرة NH_2– في الإنيلين (البنى V - VII). ولا يوجد في حالة الهجوم على الميتا بنية مشابهة

للبنيـة IV. (قـارن علـى سـبيل المثـال استقرارية الأيونـات NH_4^+ و CH_3^+. وليسـت المشـكلة هنـا أي مـن الذرتيـن، النتروجين أو الكربون تستطيع أن توطن شحنة موجبة بصورة أفضل. ولكن المشكلة هي أي من الذرتين يمكنها امتلاك ثمانية الكترونية كاملة).

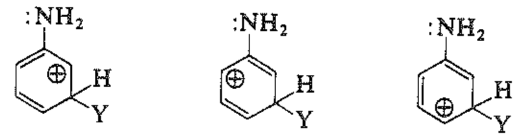
الهجوم على البارا



I II III IV

مستقرة (بصورة خاصة): كل ذرة فيها ذات ثمانية الكترونية

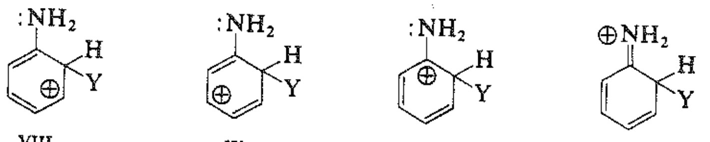
الهجوم على الميتا



V VI VII

يبين تفحص البنى المطابقة (XI - VIII) أن الهجوم على الأورتو يشبه كثيراً على البارا.

الهجوم على الأورتو



VIII IX X XI

مستقرة (بصورة خاصة): كل ذرة فيها ذات ثمانية الكترونية

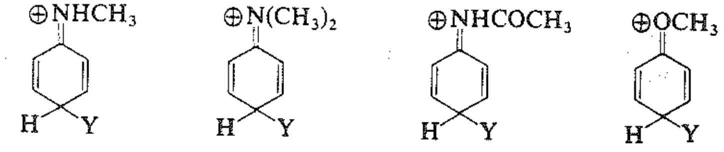
ولذلك يكون الاستبدال في الإنيلين أسرع من الاستبدال فـي البـنزين ويكـون مسـيطراً فـي مواضـع الأورتـو والبـارا بالنسبة للزمرة NH_2–.

يمكن تعليل التنشيط والتوجيه إلى الأورتو والبارا اللذين تقوم بهما زمرة OH– بالطريقة نفسها التي مر ذكرها، وهي مساهمة صيغ مثل XII و XIII التي تملك كل ذرة فيهما ثمانية الكترونية كاملة.

XII — الهجوم على البارا

XIII — الهجوم على الأورتو

ويمكن تعليل التأثيرات المشابهة لمشتقات NH_2– و OH– ببنى مشابهة (تبدو فقط البنى المتشكلة في حالة الهجوم على البارا):



$-NHCH_3$ $-N(CH_3)_2$ $-NHCOCH_3$ $-OCH_3$

سيناقش فيما بعد ميل الأكسجين والنتروجين في مثل هذه الزمر إلى التشارك بأكثر من زوجين من الالكترونات مع الحلقة العطرية بعدد من الطرائق الأخرى (الفقرتان 3.23 و 8.24).

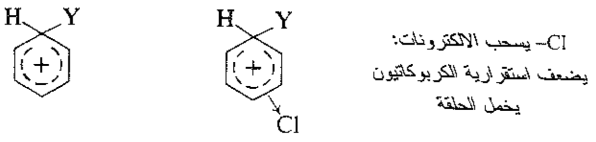
19.15 تأثير الهالوجينات على الاستبدال الالكتروفيلي العطري

Effect of halogen on electrophilic aromatic substitution

تمتاز الهالوجينات بتأثيرها غير العادي على الاستبدال الالكتروفيلي العطري، فهي تخمل الحلقة وتوجه إلى الأورتو والبارا. والتخميل خاصية تتعلق بالسحب الالكتروني، بينما التوجيه إلى الأورتو والبارا خاصية تتعلق بالمنح الالكتروني. فهل يستطيع الهالوجين سحب الالكترونات ومنحها؟

الجواب: نعم. يسحب الهالوجين الالكترونات بفعل تأثيره التحريضي، ويمنح الالكترونات بفعل تأثيره الطنيني. ويمكن بالتخمين توقع السلوك نفسه لـ NH_2– و OH–، غير أن التأثير الطنيني لهاتين الزمرتين يفوق كثيراً تأثيرهما التحريضي. أما بالنسبة للهالوجينات فيكون التأثيران متوازنين ونلاحظ الفعل المؤثر لكل منهما.

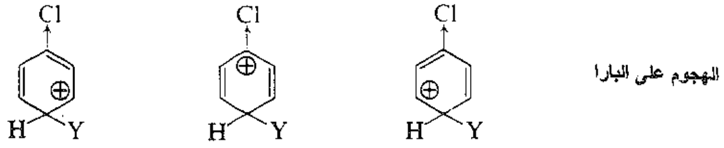
لندرس بداية التوجيه. يعطي الهجوم الالكتروفيلي على البنزين الكربوكاتيون I، ويعطي الهجوم على كلورو البنزين الكربوكاتيون II.



I II

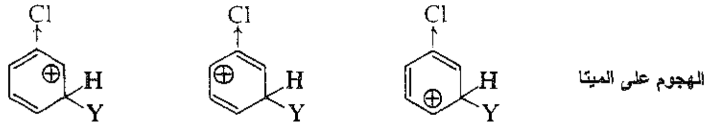
يقوي السحب الالكتروني للتأثير التحريضي للكلور الشحنة الموجبة في الكربوكاتيون II، مما يجعل الأيون أقل استقراراً ويسبب تفاعلاً أبطأ.

لكي نفهم التوجيه، علينا إجراء مقارنة بين الكربوكاتيونات المتشكلة عند الهجوم على المواضع أورتو وميتا في كلورو البنزين. ويكون كل من هذه الكربوكاتيونات هجيناً لثلاث بنى (III - V في حالة البارا، و VI - VIII في حالة الميتا). تكون الشحنة الموجبة في إحدى هذه البنى الست متوضعة على ذرة كربون الحلقة التي يرتبط بها الكلور.



III IV V

غير مستقرة (بصورة خاصة):
الشحنة الموجبة عند
الكربون الحامل للمبادل

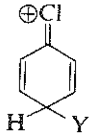


VI VII VIII

يسحب الكلور الالكترونات بفعل تأثيره التحريضي، ويكون السحب أكبر عند ذرة الكربون المرتبطة به، ولذلك فهو يجعل البنية IV، بخاصة، غير مستقرة. نتوقع كما مر معنا سابقاً أن تقدم البنية IV مساهمة ضئيلة في بنية الهجين، الذي يجب أن يكون لهذا السبب أقل استقراراً من الأيون الهجين الناتج من الهجوم على مواضع الميتا.

إذا كان التأثير التحريضي وحده هو الذي يمارس فعله، فإننا لا نتوقع عندئذ تخميلاً للحلقة فقط بل أيضاً توجيهاً للميتا.

لكن وجود أيونات الهالونيوم (الفقرة 3.10) أظهر لنا أن الهالوجين يستطيع التشارك بأكثر من زوجين من الالكترونات ويستطيع أن يوطن شحنة موجبة. ماذا نجد إذا طبقنا هذه الفكرة على مسألتنا الحالية؟ يكون الأيون الناتج من الهجوم على البارا هجيناً ليس للبنى (III - V) فحسب، بل أيضاً للبنية IX التي تحمل الكلور فيها شحنة موجبة ويرتبط بالحلقة برابطة مزدوجة.

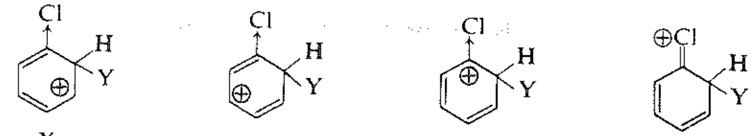


الهجوم على البارا

IX مستقرة نسبياً: تملك كل ذرة ثمانية الكترونية

يجب أن تكون هذه البنية مستقرة نسبياً، حيث تمتلك كل ذرة فيها (ما عدا الهيدروجين بالطبع) ثمانيّة كاملة من الالكترونات. (تشبه البنية IX تماماً البنية المقترحة لتعليل التنشيط والتوجيه إلى الأورتو والبارا بفعل تأثير الزمرتين – NH_2 و OH–). لا توجد بنية مماثلة ممكنة للأيون الناتج من الهجوم على الميتا. ويكون الأيون أكثر استقراراً كلما زادت درجة مساهمة البنية IX في بنية الهجين وهكذا يكون الأيون الناتج من الهجوم على البارا أكثر استقراراً من الأيون الناتج من الهجوم على الميتا. على الرغم من أننا لم نتمكن من التنبؤ عن الأهمية النسبية للعاملين، وهما عدم استقرار IV واستقرار IX، فإن النتيجة تشير إلى أن المساهمة من IX مهمة أكثر.

يمكننا أن نرى بالطريقة نفسها أن الهجوم على موضع الأورتو يعطي أيوناً (X – XIII) يمكنه أن يستقر بتوطين الكلور شحنة موجبة.



الهجوم على الأورتو

X XI XII XIII

XII بنية غير مستقرة (بصورة خاصة): شحنة موجبة على الكربون الحامل للمبادل

XIII بنية مستقرة نسبياً: تملك كل ذرة فيها ثمانية الكترونية

يميل الهالوجين بفعل تأثيره التحريضي إلى سحب الالكترونات وبالتالي إلى إضعاف استقرار الكربوكاتيون المتوسط. ويمكن ملاحظة هذا التأثير عند الهجوم على جميع المواضع، ولكنه يكون أكثر وضوحاً عند الهجوم على المواضع أورتو وبارا بالنسبة إلى الهالوجين.

يميل الهالوجين بفعل تأثيره الطنيني إلى منح الالكترونات، وبذلك يستقر الكربوكاتيون المتوسط. ويكون هذا المنح الالكتروني مؤثراً فقط عند الهجوم على مواضع الأورتو والبارا بالنسبة للهالوجين.

يكون التأثير التحريضي أقوى من التأثير الطنيني، وتكون محصلة التأثيرين سحباً الكترونياً من جميع المواضع، مما يؤدي إلى تخميل الحلقة. يميل التأثير الطنيني إلى معاكسة التأثير التحريضي عند الهجوم على مواضع الأورتو والبارا مما يؤدي إلى تخميل أقل عند الهجوم على الأورتو والبارا مما هو الهجوم على الميتا.

تكون التفاعلية محكومة بالتأثير التحريضي الأقوى، أما التوجيه فيكون محكوماً بالتأثير الطنيني، الذي يكون أكثر انتقائية، بالرغم من كونه أضعف من التحريضي.

مسألة 11.15 تكون إضافة يوديد الهيدروجين إلى كلوريد الفينيل أبطأ كثيراً من إضافته إلى الإيتيلين، ويكوّن المنتج 1–كلورو–1–يودو الإيتان. (أ) ارسم صيغة الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولية من الإضافة إلى كلوريد الفينيل. (ب) في حالة الإضافة إلى الإيتيلين. (جـ) بين من استقرائك للسرعات النسبية للتفاعل أي كربوكاتيون يكون أكثر استقراراً؟ (د) علل الاختلاف في الاستقرارية. (هـ) ارسم صيغة الكربوكاتيون الذي يمكن أن يتشكل إذا أعطى كلوريد الفينيل 1–كلورو–2–يودو الإيتان. (و) بيّن من استقرائك للتوجيه الفعلي للإضافة أي كربوكاتيون متشكل من كلوريد الفينيل يكون أكثر استقراراً؟ (ز) علل الاختلاف في الاستقرارية. (ح) أي التأثيرين التحريضي أم الطنيني هو الذي يتحكم في الإضافة الالكتروفيلية إلى هاليدات الفينيل؟ (ط) أي تأثير يتحكم في التوجيه؟

وهكذا نجد أن التصور البنيوي الوحيد، وهو تشكل رابطة مزدوجة جزئية بين الهالوجين والكربون، يساعد في تعليل الخواص الكيميائية غير العادية لمثل هذه المركبات المختلفة ظاهرياً مثل هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل. تقدم البنى التي تحتوي على هالوجينات مرتبطة بروابط مزدوجة، والتي يحتمل أن تقدم مساهمات مهمة ليس لأيونات البنزينيوم فحسب، بل أيضاً لهاليدات الأريل الأم (الفقرة 6.26)، لا تلبي معاييرنا العادية في المعقولية. تجبرنا هذه البنية المهمة على قبول فكرة أن روابط كربون ـ هالوجين معينة تملك صفة الرابطة المزدوجة. إذا بدت لنا هذه الفكرة أول الأمر غريبة، فهذا يبين ببساطة أن علينا بعد كل هذا أن نتعلم شيئاً عن البنية الجزيئية

20.15 العلاقة مع تفاعلات الكربوكاتيون الأخرى

Relation to other carbocation reactions

خلاصة القول أنه يمكن تعيين التفاعلية والتوجيه في الاستبدال الالكتروفيلي العطري بوساطة سرعات تشكيل الكربوكاتيونات المتوسطة المعنية. وتتوازى هذه السرعات مع استقرارات الكربوكاتيونات، التي تتعين بميل المتبادلات للمنح الالكتروني أو السحب الالكتروني.

يمكن للزمرة منح الالكترونات أو سحبها بفعل التأثير التحريضي أو الطنيني أو بفعل التأثيرين كليهما. تعاكس هذه التأثيرات بعضها بعضاً في حالة الزمر NH_2– و OH– (ومشتقاتهما) وفي حالة الهالوجينات X– فقط. ويكون التأثير الطنيني للزمرتين NH_2– و OH– هو الأكثر أهمية، بينما يتوافق التأثيران تقريباً في حالة الهالوجينات X–. ولهذا السبب تشغل الهالوجينات موضعاً غير عادي، فهي تخمل الحلقة العطرية، وتوجه في الوقت نفسه إلى مواضع الأورتو والبارا.

كنا قد عللنا حقائق الاستبدال الالكتروفيلي العطري بطريقة مشابهة تماماً للطريقة التي عللنا بها التفاعلية في تفاعلات الاستبدال وفق الآلية S_N1، والحذف وفق E1، والسهولة النسبية لنزع الماء من الكحولات، والتفاعلية والتوجيه في تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكنات. وقد تم التوصل إلى الاستنتاج التالي: كلما كان

الكربوكاتيون أكثر استقراراً كان أسهل تشكلاً؛ وكلما كان الكربوكاتيون أسرع تشكلاً، كان التفاعل أسرع حدوثاً.

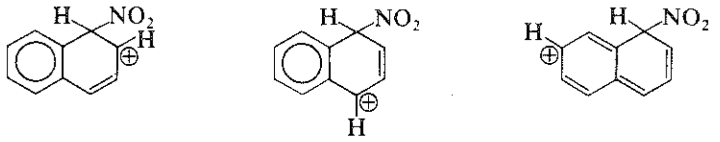
وفي كل ما سبق تمكنا من تقدير استقرارية الكربوكاتيون استناداً إلى المبدأ نفسه وهو **تشتيت الشحنة أو تركيزها** الناتج عن المنح الالكتروني أو السحب الالكتروني للمبادلات. وكما سنرى فإن هذا التفسير الذي يتوافق جيداً مع التفاعلات التي تظهر فيها الشحنة الموجبة، يتوافق جيداً أيضاً مع الاستبدال النوكليوفيلي العطري التي تظهر فيه الشحنة السالبة (الفقرة 9.26). وأخيراً سنجد أن هذا التفسير سيساعدنا في فهم حموضة وأساسية مركبات مثل الحموض الكربوكسيلية والحموض السلفونية والأمينات والفينولات.

21.15 الاستبدال الالكتروفيلي في النفتالين Electrophilic substitution in naphthalene

يشبه الهيدروكربون متعدد النوى النفتالين، البنزين في قيامه بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي، وهذه إحدى الخواص التي تخوله أن يكون عطرياً. تجري تفاعلات نترتة النفتالين وهلجنته استثنائياً في الموضع-α. فهل هذا التوجيه هو ما نتوقعه؟ لنطبق الطريقة التي استعملناها حتى الآن ثم نتفحص الهيدروكربون المتشكل في الهجوم الأولي.

يعطي النفتالين عند تعرضه لهجوم أيون النترونيوم في الموضع-α كربوكاتيوناً متوسطاً يعد هجيناً للبنى I و II التي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة على الحلقة الخاضعة للهجوم ولعدد من البنى مثل III التي تكون الشحنة الموجبة فيها موزعة على الحلقة الأخرى.

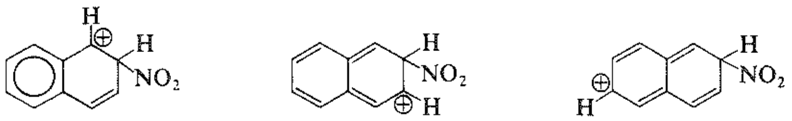
الهجوم على الموضع −α



III	II	I
أقل استقراراً: سداسية عطرية مفككة	أكثر استقراراً: تحتفظ البنية بسداسية عطرية	أكثر استقراراً: تحتفظ البنية بسداسية عطرية

يؤدي الهجوم على الموقع-β إلى تشكل كربوكاتيون متوسط، يكون هجيناً للبنيتين IV و V تتوضع الشحنة الموجبة فيها على الحلقة الخاضعة للهجوم، ولعدد من البنى تتوضع الشحنة الموجبة فيها على الحلقات الأخرى.

الهجوم على الموضع −β



VI	V	IV
أقل استقراراً: سداسية عطرية مفككة	أقل استقراراً: سداسية عطرية مفككة	أكثر استقراراً: تحتفظ البنية بسداسية عطرية

تبقى السداسية العطرية في البنى I و II و IV على حالها في الحلقة التي لم تتعرض للهجوم؛ وبذلك تبقي هذه البنى على الاستقرار الطنيني الكامل لحلقة بنزينية واحدة (36 كيلو حريرة/مول). أما في البنى III و V و VI، فتتفكك السداسية العطرية في الحلقتين كلتيهما مؤدية إلى نقصان كبير في الاستقرار الطنيني. ومن الواضح أن بنى مثل I و II و IV تكون أكثر استقراراً.

غير أنه يوجد اثنتان من هذه البنى المستقرة المساهمة (I و II) في حالة الهجوم على الموضع-α، وبنية واحدة فقط (IV) في حالة الهجوم على الموضع-β. يمكننا أن نتوقع على هذا الأساس أن يكون الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم

على الموقع-α (وكذلك الحالة الانتقالية المؤدية إلى هذا الأيون) أكثر استقراراً من الكربوكاتيون الناتج عن الهجوم على الموقع-β (وكذلك الحالة الانتقالية الموافقة لهذا الأيون). ولذلك تحدث النترتة بسرعة أكبر عند الموضع-α.

يمكن أن يجد المرء في دراسة الهيدروكربونات المتعددة الحلقات المستبدلة منها وغير المستبدلة أن مسألة التوجيه، عموماً، تصبح مفهومة على أساس هذا المبدأ: وهو أنه من بين العدد الكبير من البنى المساهمة في بنية الكربوكاتيون المتوسط، توجد بنى مهمة تتطلب الحد الأدنى من التضحية بالاستقرار الطنيني. وفي الحقيقة يمكن للمرء أن يجد أن هذا المبدأ يمكن استخدامه في تعليل التوجيه ليس في الاستبدال الالكتروفيلي فقط، بل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع والإضافة أيضاً.

مسألة 12.15 تعطي سلفنة الفنتالين عند الدرجة 80°س بصورة رئيسة حمض 1-نفتالين السلفونيك؛ أما السلفنة عند الدرجة 160°س أو أعلى فتعطي بصورة رئيسة حمض 2-نفتالين السلفونيك. عندما يسخن حمض 1-نفتالين السلفونيك في حمض الكبريت عند الدرجة 160°س يتحول معظمه إلى المماكب-2. علل بالتفصيل هذه الحقائق (راجع الفقرتين 23.11 و 12.15).

مسألة 13.15 تعطي نترتة 1-النافتول (1-هيدروكسي النفتالين) المركب 2،4-ثنائي نترو النافتول، ويعطي 1-نترو النفتالين المركبين 1،8-ثنائي نترو النفتالين و 1،5-ثنائي نترو النفتالين. كيف تعلل هذا التباين؟

مسائل

1. اكتب بنى وتسميات المنتجات الرئيسة للبرومة الأحادية للحلقة لكل من المركبات الآتية. اذكر في كل حالة هل ستحدث البرومة أسرع مما هي في البنزين نفسه أم أبطأ.

(أ) الأسيت أنيليد ($C_6H_5NHCOCH_3$)
(ب) يودو البنزين
(جـ) ثانوي-بوتيل البنزين
(د) N-متيل الإنيلين ($C_6H_5NHCH_3$)
(هـ) بنزوات الإتيل ($C_6H_5COOC_2H_5$)
(و) الأسيتوفيون ($C_6H_5COCH_3$)
(ز) إتيل فنيل الإيتر ($C_6H_5OC_2H_5$)
(ح) ثنائي فنيل الميتان ($C_6H_5CH_2C_6H_5$)
(ط) البنزونتريل (C_6H_5CN)
(ي) بنزو ثلاثي الفلوريد ($C_6H_5CF_3$)
(ك) ثنائي الفنيل $C_6H_5–C_6H_5$

2. اكتب بنى وتسميات المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من النترتة الأحادية لكل مما يلي:

(أ) أورتو-نترو التولوين
(ب) ميتا-ثنائي برومو البنزين
(جـ) بارا-نتروأسيت أنيليد ($p–O_2NC_6H_4NHCOCH_3$)
(د) ميتا-ثنائي نترو البنزين
(هـ) ميتا-الكريزول ($m–CH_3C_6H_4OH$)
(و) أورتو-الكريزول
(ز) بارا-الكريزول
(ح) ميتا-نترو التولوين
(ط) بارا-الزيلين ($p–C_6H_4(CH_3)_2$)
(ي) حمض التيرفتاليك ($p–C_6H_4(COOH)_2$)
(ك) كبريتات الإنيلينيوم الهيدروجينية ($C_6H_5NH_3^+HSO_4^-$)

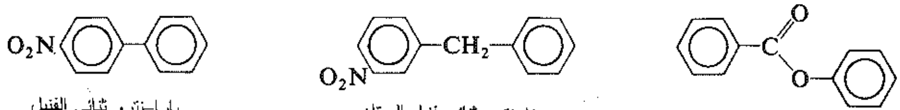
3. اكتب بنى وتسميات المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من السلفنة الأحادية لكل مما يلي:

(أ) حلقي هكسيل البنزين
(ب) نترو البنزين
(جـ) الأنيسول ($C_6H_5OCH_3$)
(د) حمض بنزين السلفونيك
(هـ) الساليسيل ألدهيد (o–HOC_6H_4CHO)
(و) ميتا–نترو الفينول
(ز) أورتو–فلورو الأنيسول
(ح) أورتو–نترو الأسيت أنيليد (o–$O_2NC_6H_4NHCOCH_3$)
(ط) أورتو–الزيلين
(ي) ميتا–الزيلين
(ك) بارا–الزيلين

4. رتب المركبات الآتية حسب تفاعليتها تجاه نترتة الحلقة في جدول جاعلاً الأكثر تفاعلية في أعلاه والأقل في أسفله.

(أ) البنزين، المسيتيلين (1,3,5–$C_6H_3(CH_3)_3$)، التولوين، ميتا–الزيلين، بارا–الزيلين.
(ب) البنزين، برومو البنزين، نترو البنزين، التولوين.
(جـ) الأسيت أنيليد ($C_6H_5NHCOCH_3$)، الأسيتوفينون ($C_6H_5COCH_3$)، الأنيلين، البنزين.
(د) حمض التيرفتاليك، التولوين، حمض بارا–التوليك (p–$CH_3C_6H_4COOH$)، بارا–الزيلين.
(هـ) كلورو البنزين، بارا–كلورو نترو البنزين، 2،4–ثنائي نترو كلورو البنزين.
(و) 2،4–ثنائي نترو كلورو البنزين، 2،4–ثنائي نترو الفينول.
(ز) ميتا–ثنائي نترو البنزين، 2،4–ثنائي نترو التولوين.

5. دل على الحلقة التي تتوقع الهجوم عليها في تفاعل نترتة كل من المركبات الآتية، واكتب بنى المنتجات الرئيسة.



بارا–نترو ثنائي الفنيل (أ)
ميتا–نترو ثنائي فنيل الميثان (ب)
بنزوات الفنيل (جـ)

6. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه الاستبدال الالكتروفيلي. دل في كل مجموعة على المركب الذي يعطي النسبة المئوية الأعلى من المماكب ميتا والمركب الذي يعطي النسبة المئوية الأدنى.

(أ) $C_6H_5N(CH_3)_3^+$، $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3^+$، $C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$، $C_6H_5CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$.
(ب) $C_6H_5NO_2$، $C_6H_5CH_2NO_2$، $C_6H_5CH_2CH_2NO_2$.
(جـ) $C_6H_5CH_3$، $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$، $C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$، $C_6H_5C(COOC_2H_5)_3$.

7. يوجد دليل على أن لزمرة الفنيل –C_6H_5 تأثيراً تحريضياً ساحباً للالكترونات. وتكون كل حلقة من ثنائي الفنيل C_6H_5–C_6H_5 أكثر تفاعلية من البنزين تجاه الاستبدال الالكتروفيلي، وتكون المنتجات الرئيسة المماكبات أورتو وبارا. بيّن كيف يمكن تعليل التفاعلية والتوجيه على أساس الطنين.

8. يوجد دليل على أن التفاعل بين HNO_3 و H_2SO_4 لتوليد NO_2^+ (وهو ما أوجزناه في معادلة واحدة، الفقرة 8.15) يتضمن فعلاً ثلاثة خطوات، الثانية منها هي الأبطأ وهي الخطوة التي تنتج NO_2^+. اقترح تسلسلاً معقولاً لهذه التفاعلات. (انظر الفقرة 13.6).

9. تعطي معالجة حمض السلفانيليك (p–$H_2NC_6H_4SO_3H$) بثلاثة مولات من البروم، 2،4،6–ثلاثي برومو الأنيلين. وتعطي معالجة حمض 4–هيدروكسي–1،3–بنزين ثنائي السلفونيك بحمض النتريك، حمض البيكريك 2،4،5–ثلاثي نترو الفينول. (أ) اكتب ترسيمة الآلية الأكثر احتمالاً لإحلال كل من البروم و NO_2 محل SO_3H–. (ب) إلى أي صنف عام من التفاعلات العضوية تنتسب هذه التفاعلات؟

10. اكتب ترسيمة لآلية التفاعل الآتي، مستعملاً خطوات فردية فقط تعرفت عليها سابقاً:

$$C_6H_5C(CH_3)_3 + Br_2(AlBr_3) \longrightarrow C_6H_5Br + HBr + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

11. تنبأ عن المنتجات الرئيسة لكل من التفاعلات الآتية في ضوء ما تعلمته في هذا الفصل:

(أ) $(CH_3)_3{}^+NCH{=}CH_2 + HI$

(ب) $CH_2{=}CHCF_3 + HBr(AlBr_3)$

(جـ) ما هي وظيفة $AlBr_3$ في (ب)؟ لماذا هو ضروري هنا؟

12. أنت تحاول أن تكتشف هل يوجد تأثير نظائري في نوع معين من الاستبدال يحل فيه الالكتروفيل Y محل هيدروجين الحلقة العطرية أم لا. بين ماذا تفعل في كل من الحالات الآتية، وماذا يمكنك أن تتوقع لملاحظة هل يوجد تأثير نظائري. يمكنك تحليل مزيج المماكبات كمياً. وستعرف من طيف الكتلة النسبة المئوية للهيدروجين في المركب على هيئة ديتريوم، ولكنك لن تعرف مواضع الديتريوم في الجزيء:

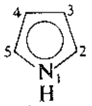
(أ) يسمح لـ C_6H_6 و C_6D_6 بالتفاعل بصورة منفصلة ولكن في شروط متماثلة.

(ب) يسمح لمزيج من C_6H_6 و C_6D_6 بنسبة 50:50 بالتفاعل مع كمية محدودة من الكاشف.

(جـ) يسمح للأنيسول و [4–D] الأنيسول بالتفاعل بصورة منفصلة (عندما أُجريت هذه التجربة الخاصة كانت ساعتك وجهاز طيف الكتلة قيد التصليح).

(د) يسمح للمركب [D_3–1,3,5] البنزين (أي 1،3،5–ثلاثي ديتريو البنزين) ليتفاعل.

13. عللت في المسألة 10 (من مسائل نهاية الفصل 14) عطرية المركب الحلقي اللامتجانس؛ البيرول:



البيرول

من بين الخواص العطرية للبيرول ميله للقيام بالاستبدال الالكتروفيلي العطري الذي يجري بسرعة كبيرة للغاية (شأنه شأن معظم مشتقات البنزين الفعالة)، ويكون الاستبدال مسيطراً في الموضع–2. ارسم جميع البنى الطنينية المناسبة، وعلل بالتفصيل: (أ) تفاعليته العالية، و (ب) توجيه الاستبدال (انظر الفقرة 18.15).

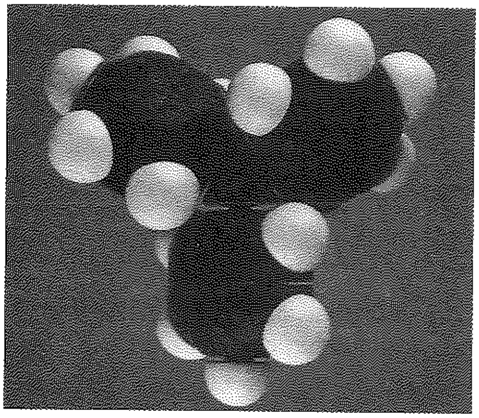
14. يخضع النفتالين للأكسدة أو الإرجاع بسرعة أكبر من سرعة البنزين، ولكن إلى أن يصل إلى المرحلة التي يتشكل فيها البنزين المستبدل فقط: تتطلب الأكسدة أو الإرجاع اللاحق شروطاً أكثر قسوة. كيف تستطيع تفسير ذلك؟

15. اكتب جميع خطوات الاصطناعات المخبرية للمركبات التالية انطلاقاً من البنزين و/أو االتولوين مستعملاً أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية تحتاجها. (راجع التعليمات العامة التي وردت في مسائل نهاية الفصل 6، افترض أنه يمكنك فصل المماكب بارا النقي من مزيجه مع المماكب أورتو):

(أ) بارا–نترو التولوين
(ب) بارا–برومو نترو البنزين
(جـ) بارا–ثنائي كلورو البنزين
(د) حمض ميتا–برومو بنزين السلفونيك
(هـ) حمض بارا–برومو بنزين السلفونيك
(و) حمض بارا–برومو البنزوئيك
(ز) حمض ميتا–برومو البنزوئيك
(ح) 1،3،5–ثلاثي نترو البنزين
(ط) 2–برومو–4–نترو التولوين
(ي) حمض–2–برومو–4–نترو البنزوئيك
(ك) حمض–4–برومو–3–نترو البنزوئيك
(ل) حمض 3،5–ثنائي نترو البنزوئيك
(م) 4–نترو–1،2–ثنائي برومو البنزين
(ن) 2–نترو–1،4–ثنائي كلورو البنزين

16. اكتب جميع خطوات الاصطناعات المخبرية الآتية، مستعملاً أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية تحتاجها. (اتبع التعليمات الأخرى الواردة في المسألة 15).

(أ) 4–نترو–2،6–ثنائي برومو الأنيسول من الأنيسول ($C_6H_5OCH_3$)
(ب) حمض 4–برومو–2–نترو البنزوئيك من أورتو–نترو التولوين
(جـ) 2،4،6–ثلاثي برومو الأنيلين من الأنيلين
(د) 2،4–ثنائي نترو الأسيت أنيليد من الأسيت أنيليد ($C_6H_5NHCOCH_3$)
(هـ) حمض 5–نترو إيزو الفتاليك من ميتا الزيلين
(و) حمض 4–نترو إيزو الفتاليك من ميتا الزيلين
(ز) حمض 2–نترو التيرفتاليك من بارا–الزيلين (طريقتان)



16

المركبات العطرية الأليفاتية Aromatic-Aliphatic Compounds

الأرينات ومشتقاتها *Arenes and Their Derivatives*

1.16 الحلقة العطرية بوصفها متبادلاً The aromatic ring as a substituent

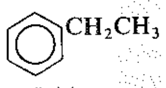
درسنا في الفصلين السابقين الحلقة العطرية (لا سيما في البنزين، ومشتقاته البسيطة) بوصفها موقع تفاعل وبصفة خاصة في الاستبدال الالكتروفيلي. وقد رأينا كيف يحدث هذا التفاعل، وكيف يمكن التأثير بوساطة المتبادلات المرتبطة بالحلقة على التفاعلية والتوجيه.

وكما فعلنا في دراسة الرابطة المزدوجة كربون - كربون، لنغير وجهة نظرنا، ولننظر إلى الحلقة العطرية، بوصفها متبادلاً وليس بوصفها زمرة وظيفية. سوف نجد أن الحلقة العطرية تبدي تأثيرات قوية تشبه في العديد من الوجوه الرابطة المزدوجة، ولسبب وجيه جداً تعد هذه التأثيرات أيضاً ناتجة عن الترافق conjugation. يمكن أن يرتبط بهذه الحلقة العطرية واحد أو اثنان أو ثلاثة من عشرات المتبادلات المختلفة التي تعدل من تأثيرات الحلقة وتجعل زمر الفنيل المستبدلة أكثر الوسائل المستعملة لسبر المتطلبات الالكترونية للتفاعلات العضوية.

لنعد الآن إلى كل طائفة من المركبات وإلى كل نمط من التفاعلات المناقشة آنفاً ولننظر في التأثيرات التي تقوم بها الحلقة العطرية. ولنبدأ بالمركبات الهيدروكربونية hydrocarbons.

2.16 المركبات الهيدروكربونية العطرية - الأليفاتية: الأرينات Aromatic-aliphatic hydrocarbons: arenes

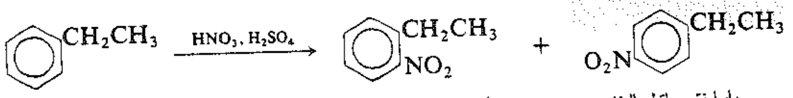
نعلم من دراستنا حتى الآن ما نوع الخواص الكيميائية المتوقعة من هيدروكربون أليفاتي أي من ألكان أو ألكن أو ألكين. وكذلك نعلم ما نوع السلوك الكيميائي المتوقع للهيدروكربون العطري الوالد: البنزين. إن العديد من المركبات الهيدروكربونية المهمة ليست في حقيقتها مجرد هيدروكربون عطري أو أليفاتي، بل تحتوي على وحدات عطرية وأليفاتية معاً، تُعرف المركبات الهيدروكربونية التي من هذا النوع إجمالاً بالأرينات. فالإتيل بنزين، مثلاً، يحتوي على حلقة بنزينية وعلى سلسلة جانبية أليفاتية.



إتيل البنزين

ما نوع الخواص الكيميائية الممكن توقعها من هذه المركبات الهيدروكربونية العطرية ـ الأليفاتية المختلطة؟

أولاً، يمكن أن نتوقع أنها تبدي مجموعتين من الخـواص الكيميائيـة: إذ يجب أن تخضع حلقة إتيل البنزين إلى الاستبدال الالكتروفيلي المميز للبنزين، وأن تخضع السلسلة الجانبية إلى استبدال الجذر الحر المميز للإيثان.



أكثر سهولة مما في البنزين

أورتو نترو إتيل البنزين — بارا نترو إتيل البنزين

منتجات رئيسة

أكثر سهولة مما في الإيثان

1-برومو-1-فنيل الإيثان

(α-فنيل بروميد الإتيل)

منتج واحد فقط

ثانياً، يجب أن تتعدل خواص كل جزء مـن أجزاء الجـزيء بحضـور الجزء الآخر. يجب أن تعـدل زمـرة الإتيـل الخواص العطرية للحلقة وتعدل الحلقة الخواص الأليفاتية للسلسلة الجانبية. إن هذه التنبؤات صحيحـة. إذ تُدخـل زمـرة النترو في الحلقة، مثلاً، بمعالجة إتيل البنزين بحمض النتريك وحمض الكبريت، بينمـا تُدخـل ذرة البـروم فـي السلسـلة الجانبية بالمعالجة بالبروم في الضوء. يحدث تفاعل النترتة هنا بسهولة أكبر مما هو في البنزين ذاته بسبب وجـود زمـرة الإتيل ويجري هذا التفاعل في الموقعين أورتو وبارا بالنسبة لزمرة الإتيل، بينما يؤدي وجود الحلقة إلى حدوث البرومـة هنا بسهولة أكبر من برومة الإيثان، وتحدث البرومة حصراً على الكربون الأقرب إلى الحلقة. وهكذا يؤثر كل جزء مـن الجزيء في تفاعلية الجزء الآخر ويعين توجيه الهجوم.

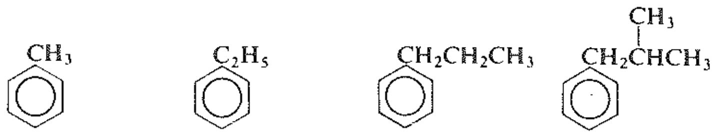
سندرس من الأرينات أولاً تلك التي تماثل إتيل البنزين في كونها مؤلفـة مـن وحـدة عطريـة ووحـدة ألكـان، والتي تسمى ألكيلات البنزين. لقد ناقشنا آنفاً (الفصل 15) تأثيرات زمرة الألكيـل فـي التفـاعلات، مثـلاً تفـاعل النترتـة، التي تحدث في الحلقة العطرية، وسوف نركز الآن على المفهوم الآخر لهذا الدور البنيوي الداخلي، ونناقش تأثيرات الحلقـة العطرية في التفاعلات التي تحدث في السلسلة الجانبية.

تقودنا تفاعلات ألكيلات البنزين إلى مشتقات ألكيـلات البـنزين التـي يقـع فيهـا الهـالوجين فـي السلسـلة الجانبيـة، وسنناقش بعدئذ كيمياء هذه المشتقات. تقودنا هذه المشتقات بدورها، إلى مركبات عطرية ـ ألكنية (ألكنيلات البـنزين alkenylbenzenes) ومركبات عطرية ـ ألكينية (ألكينيلات البنزين alkynylbenzenes). وفي ذلك كله سوف نتعامل مـع ما هو أساساً من الأمور المألوفة فـي الكيميـاء ـ الاستبدال الجـذري، والاستبدال النوكليوفيلي، والحـذف، والإضافـة الالكتروفيلية والجذرية الحرة ـ وينصب اهتمامنا الأساسي على رؤية كيف تتأثر هذه التفاعلات بوجود الحلقة العطرية.

3.16 بنية وتسمية الأرينات ومشتقاتها

Structure and nomeclature of arenes and their derivatives

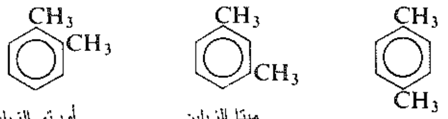
يطلق الاسم الخاص، تولوين، على متيل البنزين الذي هو أبسط ألكيلات البنزين. تسمى المركبات المحتوية على سلاسل جانبية أكثر طولاً باسم زمرة الألكيل متبوعاً بكلمة البنزين، مثال، إتيل البنزين ونظامي بروبيل البنزين وإيزوبوتيل البنزين.



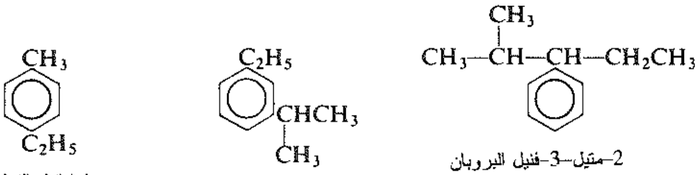
التولوين — إتيل البنزين — نظامي بروبيل البنزين — ايزوبوتيل البنزين

يطلق الاسم الخاص «الزيلينات» على ثنائي متيل البنزين الذي هو أبسط مركبات ثنائي ألكيل البنزين، فنحصل عندئذ على أورتو الزيلين و ميتا الزيلين و بارا الزيلين.

تدعى مركبات ثنائي ألكيل البنزين الحاوية على زمرة متيل واحدة مشتقات التولوين، بينما تسمى المركبات الأخرى باسمي زمرتي الألكيل متبوعاً بكلمة البنزين.



أورتو الزيلين — ميتا الزيلين — بارا الزيلين

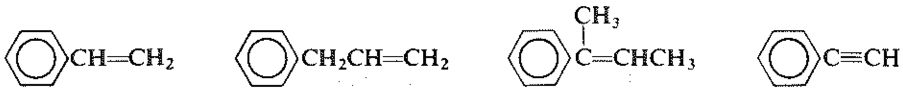


بارا إتيل التولوين — ميتا إتيل بروبيل البنزين — 2-متيل-3-فنيل البروبان

يمكن تسمية مركب يحوي سلسلة جانبية معقدة جداً بوصفها فنيل ألكان (فنيل = C_6H_5). أما المركبات المحتوية على أكثر من زمرة فنيل واحدة فتدعى دائماً تقريباً بأسماء مشتقات الألكانات.

ثنائي فنيل الميتان — 1،2-ثنائي فنيل الإيتان

يطلق الاسم الخاص الستايرين styrene على أبسط ألكنيل البنزين، وتسمى المركبات الأخرى عامة بوصفها ألكنات مستبدلة، وأحياناً بوصفها مركبات بنزينية مستبدلة. تسمى ألكينيلات البنزين بوصفها ألكينات مستبدلة.



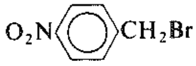
الستايرين (فنيل البنزين) (فنيل الإيتيلين) — ألليل البنزين (3-فنيل البروبن) — 2-فنيل-2-البوتن — فنيل الأسيتيلين

نميز نوعين من الهاليدات العضوية المشتقة من الأرينات. فعندما يرتبط الهالوجين مباشرة بالحلقة العطرية يدعى المركب عندئذ هاليد الأريل ذو الصيغة العامة ArX، حيث Ar = فنيل أو فنيل مستبدل. تختلف هاليدات الأريل aryl halides كثيراً عن هاليدات الألكيل في طريقة تحضيرها وفي خواصها، وهذا ما سوف نبرزه في فصل خاص (الفصل 26).

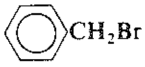
وعندما لا يرتبط الهالوجين مباشرة بالحلقة يكون المركب عندئذ هاليد ألكيل عطري aralkyl halide وهو هاليد ألكيل يحوي، بالمصادفة، زمرة عطرية. تشبه كيمياء هذه المركبات جوهرياً كيمياء هاليدات الألكيل الأخرى ولكنها تتغير وتتعدل بوجود متبادل الأريل.

يسمى الهاليد أريل أو الهاليد أريل عطري وفق النمط الذي رأيناه سابقاً والخاص بمركبات الهالوجين (الفقرات 10.3 و 4.5 و 11.14): حيث نقوم بتسمية المركب الوالد ثم نسبق الاسم بالبادئة كلورو وبرومو ... إلخ. وكثيراً ما تسمى بعض هاليدات الألكيل بوصفها هاليدات ألكيل مستبدلة.

يطلق على الزمرة $C_6H_5CH_2-$ الاسم الخاص بنزيل benzyl.

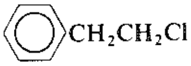


بارا نترو بروميد البنزيل

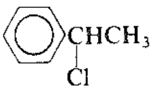


بروميد البنزيل

برومو البنزين
(هاليد أريل)

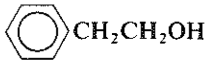


β-فنيل كلوريد الإتيل
2-فنيل-1-كلورو الإيتان

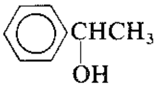


α-فنيل كلوريد الإتيل
1-فنيل-1-كلورو الإيتان

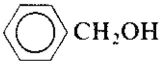
وبطريقة مشابهة تكون مركبات الهيدروكسي المشتقة من الأرينات على نوعين. فإذا ما ارتبطت الـ OH– مباشرة بالحلقة العطرية يتكون مركب الفينول phenol بجميع خواصه المعروفة (الفصل 24). أما عندما لا ترتبط الـ OH– مباشرة بالحلقة فيكون المركب عندها كحولاً أريلياً مستبدلاً، يملك الخواص التي توصلنا حتى الآن إلى توقعها من أي كحول.



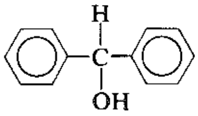
β-فنيل الكحول الإتيلي
2-فنيل الإيتانول



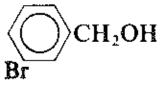
α-فنيل الكحول الإتيلي
1-فنيل الإيتانول



الكحول البنزيلي



ثنائي فنيل الميتانول



ميتا برومو الكحول البنزيلي

4.16 الخواص الفيزيائية Physical properties

تتميز ألكيلات البنزين، بوصفها مركبات ذات قطبية منخفضة، جوهرياً بالخواص الفيزيائية نفسها التي تتصف بها المركبات الهيدروكربونية المدروسة آنفاً، فهي غير ذوابة في الماء، ولكنها تذوب تماماً في المذيبات اللاقطبية مثل الإيتر ورباعي كلوريد الكربون أو الليغروئين ligroin، وغالباً ما تكون أقل كثافة من الماء. نستنتج من الجدول 1.16، أن نقاط الغليان تزداد بازدياد الفروق الجزيئية، حيث أن هناك ازدياداً مألوفاً يتراوح بين 20 ـ 30 درجة لكل ذرة كربون.

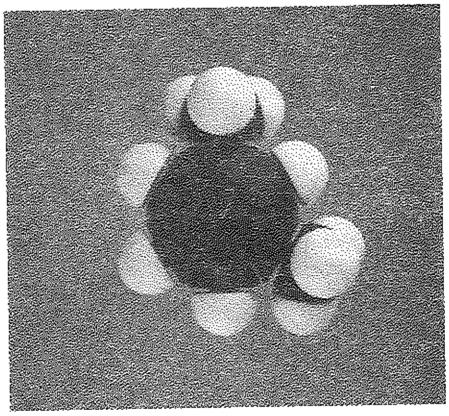
الجدول 1.16 : المركبات الهيدروكربونية العطرية ـ الأليفاتية

الاســـم	الصيغـــة	نقطة الانصهار °س	نقطة الغليان °س	الكثافة النسبية (عند 20°س)
البنزين	C_6H_6	5.5	80	0.879
التولوين	$C_6H_5CH_3$	95−	111	0.866
أورتو الزيلين	$1,2\text{–}C_6H_4(CH_3)_2$	25−	144	0.880
ميتا الزيلين	$1,3\text{–}C_6H_4(CH_3)_2$	48−	139	0.864
بارا الزيلين	$1,4\text{–}C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	0.861
هيمي الميليتين	$1,2,3\text{–}C_6H_3(CH_3)_3$	25−	176	0.895
الكيومين الكاذب	$1,2,4\text{–}C_6H_3(CH_3)_3$	44−	169	0.876
المستيلين	$1,3,5\text{–}C_6H_3(CH_3)_3$	45−	165	0.864
البرينيتين	$1,2,3,4\text{–}C_6H_2(CH_3)_4$	6.5−	205	0.902
إيزو الدورين	$1,2,3,5\text{–}C_6H_2(CH_3)_4$	24−	197	
الدورين	$1,2,4,5\text{–}C_6H_2(CH_3)_4$	80	195	
خماسي متيل البنزين	$C_6H(CH_3)_5$	53	231	
سداسي متيل البنزين	$C_6(CH_3)_6$	165	264	
إتيل البنزين	$C_6H_5C_2H_5$	95−	136	0.867
نظامي بروبيل البنزين	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	99−	159	0.862
الكيومين	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	96−	152	0.862
نظامي بوتيل البنزين	$C_6H_5(CH_2)_3CH_3$	81−	183	0.860
إيزو بوتيل البنزين	$C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$		171	0.867
ثانوي بوتيل البنزين	$C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$	83−	173.5	0.864
ثالثي بوتيل البنزين	$C_6H_5C(CH_3)_3$	58−	169	0.867
بارا السيمين	$1,4\text{–}CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	70−	177	0.857
ثنائي الفنيل	$C_6H_5C_6H_5$	70	255	
ثنائي فنيل الميتان	$C_6H_5CH_2C_6H_5$	26	263	
ثلاثي فنيل الميتان	$(C_6H_5)_3CH$	93	360	
1،2–ثنائي فنيل الإيتان	$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	52	284	
الستايرين	$C_6H_5CH{=}CH_2$	31−	145	0.907
مفروق الستيلبين	*trans*- $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$	124	307	
مقرون الستيلبين	*cis*- $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$	6		
1،1–ثنائي فنيل الإيتن	$(C_6H_5)_2C{=}CH_2$	9	277	1.02
ثلاثي فنيل الإيتن	$(C_6H_5)_2C{=}CHC_6H_5$	73		
رباعي فنيل الإيتن	$(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$	227	425	
فنيل الأسيتيلين	$C_6H_5C{\equiv}CH$	45−	142	0.930
ثنائي فنيل الأسيتيلين	$C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$	62.5	300	

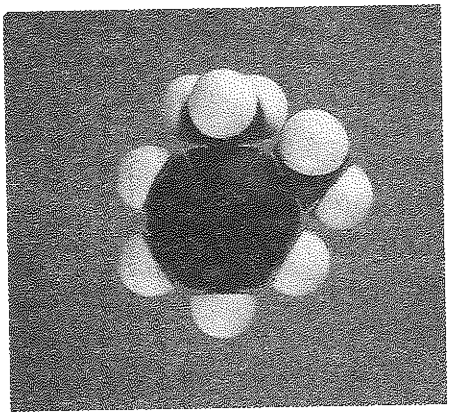
ولما كانت نقاط الانصهار لا تتعلق بالوزن الجزيئي فحسب، بل تتعلق أيضاً بالشكل الجزيئي، لذلك تكون علاقتها بالبنية على درجة كبيرة من التعقيد. إلا أن ثمة علاقة عامة بين نقطة الانصهار وبنية المركبات العطرية: ونجد بين

مماكبات البنزين ثنائية الاستبدال أن المماكب بارا ينصهر بشكل عام في درجات حرارة أعلى كثيراً من المماكبين الآخرين. تغلي جميع الزيلينات، على سبيل المثال، ضمن مجال من درجات الحرارة يبلغ ست درجات، بينما تختلف نقاط انصهارها اختلافاً كبيراً، إذ ينصهر المماكبان أورتو وميتا عند -25°س و -48°س، وينصهر المماكب بارا عند +13°س. ولما كان الذوبان، مثله في ذلك مثل الانصهار، يتضمن التغلب على القوى الجزيئية الداخلية في البلورة، فليس من المفاجئ أن تجد بشكل عام أن المماكب بارا هو الأقل ذوباناً في مذيب معين.

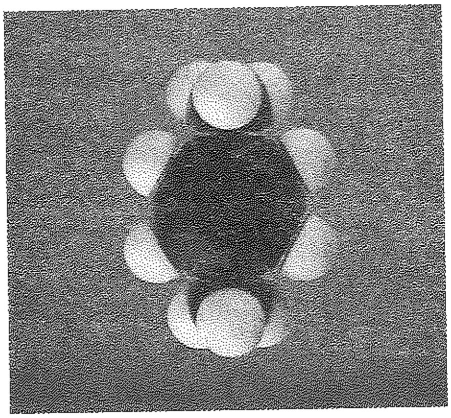
تعد نقطة الانصهار المرتفعة والذوبانية المنخفضة لمماكب بارا مثالاً خاصاً على التأثير العام للتناظر الجزيئي في القوى الداخلية في البلورة. يؤدي ازدياد التناظر في مركب إلى مزيد من الانطباق في شبكته البلورية ولهذا السبب ترجع نقطة الانصهار المرتفعة والذوبانية المنخفضة. تعد المماكبات بارا أكثر مركبات البنزين ثنائية الاستبدال تناظراً (انظر الشكل 1.16). نرى في الجدول 1.16 أن 1،2،4،5-رباعي متيل البنزين ينصهر في درجة حرارة أعلى بمقدار 85 — 100 درجة من المماكبين 1،2،3،5- و1،2،3،4- الأقل تناظراً. يعد البنزين والتولوين مثالين واضحين ملفتين للنظر على تأثير التناظر في نقطة الانصهار. يؤدي إدخال زمرة متيل واحدة إلى جزيء البنزين العالي التناظر إلى انخفاض نقطة الانصهار من 5 إلى -95°س (انظر الشكل 2.16).



(ب)

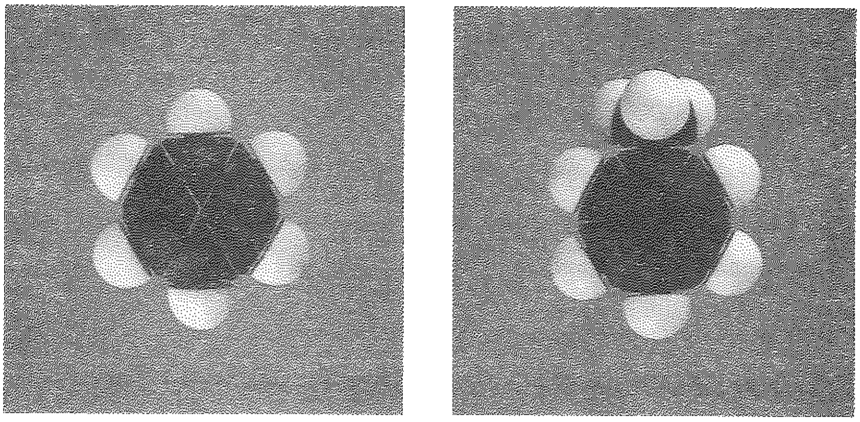


(أ)



(جـ)

الشكل 1.16 : التناظر الجزيئي والخواص الفيزيائية: تأثير التناظر. الزيلينات: (أ) أورتو، نقطة الانصهار -25°س، (ب) ميتا، نقطة الانصهار -48°س، (جـ) بارا، نقطة الانصهار +13°س. إن المماكب بارا هو الأكثر تناظراً، والأفضل تطابقاً في الشبكة البلورية، وبالتالي له نقطة الانصهار الأعلى والذوبانية الأخفض.



(أ) (ب)

الشكل 2.16 : التناظر الجزيئي والخواص الفيزيائية: تأثير التنــاظر. البنزين والتولوين: (أ) البنزين، نقطة الانصهار 5°س، (ب) التولوين، نقطة الانصهار -95°س. ينصهر البنزين العالي التناظر عند درجة حرارة أعلـى بـ 100 درجة من التولوين.

إن التأثير الناجم عن ربط هالوجين بجزيء أرين في الخواص الفيزيائية يماثل ما كنا قد وصلنا إليه في نقاشنا لهاليدات الألكيل (الفقرة 5.5).

5.16 المصدر الصناعي لألكيلات البنزين Industrial source of alkylbenzenes

ليس هناك ثمة مجال للمبالغة في أهمية إنتاج البنزين على نطاق واسع للصناعة الكيميائية وللاقتصاد العالمي. ومثلما أن الألكانات الناتجة من النفط هي في النهاية مصدر كل المركبات الأليفاتية تقريباً، كذلك فإن البنزين وألكيلات البنزين هي في النهاية مصدر كل المركبات العطرية تقريباً. عندما يرغب الكيميائيون في تصنيع مركب عطري معقد،سواء في المختبر أو في الصناعة، لا يلجأون إلى صنع حلقة بنزينية ، بل يبدؤون بمركب بسيط يحوي حلقة بنزينية، ومن ثم يضيفون إليه ما يرغبون، قطعة قطعة، حتى الوصول إلى البنية المنشودة.

من أين تأتي الكميات الضخمة من المركبات العطرية البسيطة؟ ثمة مخزونان كبيران للمادة العضوية، هما الفحم الحجري والنفط، يزودنا كلاهما بالمركبات العطرية. تُفصل المركبات العطرية من قطران الفحم، وتُصطنع كذلك من ألكانات النفط.

يحول القسم الأكبر من الفحم الحجري المستخرج من باطن الأرض إلى كوك، الذي يستعمل في صهر خام الحديد وتنقيته وتحويله إلى فولاذ. يتحطم الفحم الحجري جزئياً لدى تسخينه بمعزل عن الهواء متحولاً إلى مركبات طيارة أبسط تسحب خارجاً، وما يتبقى هو فحم الكوك. تتألف المواد الطيارة من غاز الفحم الحجري ومن سائل يُعرف باسم قطران الفحم.

يحصل بتقطير قطران الفحم على عدد من المركبات العطرية ويمكن أن يحصل بتكويك طن واحد من الفحم الحجري اللين على 120 باونداً من قطران الفحم. ويمكن أن يُفصل من الـ 120 باونداً هذه المركبات العطرية التالية: بنزين 2 باوند، تولوين 0.5 باوند، زيلينات 0.1 باوند، فينول 0.5 باوند، كريزولات 2 باوند، نفتالين 5 باوند. إن كمية 2 باوند بنزين انطلاقاً من طن واحد فحم لا تمثل مردوداً عالياً، ولكن بما أن كمية الفحم المنتجة سنوياً كبيرة جداً، لذلك يكون الإنتاج السنوي للبنزين من قطران الفحم مرتفعاً جداً.

ومع ذلك نبقى بحاجة ملحة إلى كميات كبيرة من المركبات الهيدروكربونية العطرية يُلجأ إلى إصطناعها من

الألكانات عبر عملية الإصلاح الحفزي catalytic reforming الصناعية (الفقرة 3.13). لا تنجز هذه العملية بنزع الهيدروجين فحسب، كما هو الحال في تشكل التولوين من متيل حلقي الهكسان، وإنما بالتحلق cyclization والتماكب isomerization أيضاً، كما في تشكل التولوين من نظامي الهبتان أو 1،2-ثنائي متيل حلقي الهبتان. يحصل على البنزين، بطريقة مماثلة، من حلقي الهكسان ومتيل حلقي البنتان، وأيضاً من نزع ألكلة التولوين بالهيدروجين hydrodealklation.

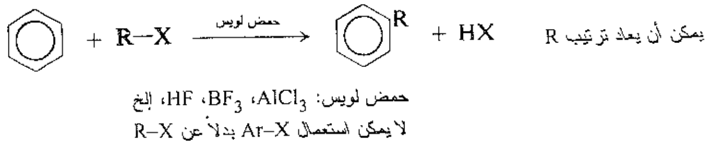
يعد النفط حالياً المصدر الرئيس لهذه الكميات الضخمةمن البنزين والتولوين والزيلينات اللازمة للحصول على الكمياويات المختلفة والوقود. تستهلك نصف كمية التولوين والزيلينات في الغازولين ذي الاختبار العاليhigh-test gasoline بحيث أنها تحل محل المركبات الأليفاتية ـ الأدنى قيمة كوقود ـ التي قد كُوّنت منها. (ينتج حالياً قطفة كبيرة من النفتالين، المكون الرئيس لقطارة قطران الفحم، من المركبات الهيدروكربونية النفطية).

6.16 تحضير ألكيلات البنزين Preparation of alkylbenzenes

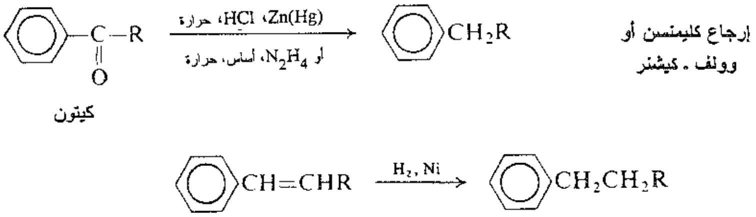
بالرغم من إمكانية الحصول على عدد كبير من ألكيلات البنزين البسيطة من مصادر صناعية، إلا أن المركبات الأكثر تعقيداً يجب أن تصطنع وفق طريقة من الطرق المشروحة فيما يلي:

تحضير ألكيلات البنزين

1. ربط زمر الألكيل، ألكلة فريدل ـ كرافت. نوقش في الفقرات 7.16 ـ 9.16.



2. تحويل السلسلة الجانبية. نوقش في الفقرة 9.18



إن ألكلة فريدل ـ كرافت Friedel–Crafts alkylation مفيدة جداً لأنها تسمح بربط زمرة الألكيل مباشرة إلى الحلقة العطرية. ولكن يوجد من ناحية ثانية، عدد من القيود على استعمالها (الفقرة 9.16)، بما فيها حقيقة أن زمرة الألكيل المرتبطة بالحلقة ليست هي دائماً نفس زمرة الألكيل الموجودة في الهاليد الوالد، وسوف نناقش إعادة ترتيب زمرة الألكيل هذه في الفقرة 8.16.

يوجد الكثير من المركبات العطرية المتوافرة الحاوية سلاسل جانبية أليفاتية ليست زمر ألكيل بسيطة. ويمكن تحضير ألكيل البنزين من أي من هذه المركبات بوساطة تحويل السلسلة الجانبية إلى زمرة ألكيل. وبالرغم من وجود

الحلقة العطرية في الجزيء، يعد هذا التحويل من حيث الجوهر تحضير ألكان من مركب أليفاتي آخر. تستعمل لهذا الغرض طرق تعلمناها فيما سبق عند تحضير الألكانات: مثال ذلك، هدرجة رابطة كربون–كربون مزدوجة في سلسلة جانبية. تُحل العديد من مشاكل ألكيلات البنزين بمراعاة كيمياء الألكان البسيطة.

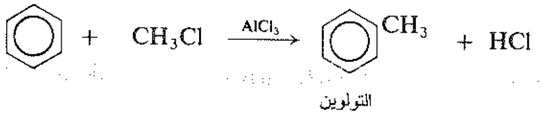
تعد أكثر تفاعلات تحويل السلسلة الجانبية أهمية تلك المتضمنة إرجاع الكيتونات، سواء بوساطة ملغمة الزنك وHCl (إرجاع كليمنسن) أو بوساطة الهيدرازين وبوجود أساس قوي (إرجاع ولف كيشنر). وتعد هذه الطريقة مهمة بسبب سهولة الحصول على الكيتونات الضرورية عبر تعديل فريدل ـ كرافت المتضمن كلوريدات حمضية (انظر الفقرة 5.18). لا تتضمن هذه الطريقة، على خلاف ألكلة فريدل ـ كرافت، أي إعادة ترتيب.

تكمن أهمية ألكيلات البنزين في الحقيقة التي ستتوضح لنا كلما تقدمنا في هذا الفصل: فألكيلات البنزين، على خلاف الألكانات، طلائع مفيدة جداً للمركبات التي مشتقاتها عادة هي الهاليدات والكحولات والمركبات الأخرى ذات الصلة.

مسألة 1.16 كيف نستطيع تحضير إتيل البنزين انطلاقاً من: (أ) البنزين والكحول الإتيلي، (ب) الأسيتوفينون، $C_6H_5COCH_3$، (جـ) الستايرين، $C_6H_5CH{=}CH_2$، (د) α–فنيل كحول الإتيل، $C_6H_5CHOHCH_3$، (هـ) كلوريد β–فنيل الإتيل، $C_6H_5CH_2CH_2Cl$؟

7.16 ألكلة فريدل كرافت Friedel–Crafts alkylation

عندما تضاف كمية صغيرة من كلوريد الألمنيوم اللامائي إلى مزيج من البنزين وكلوريد المتيل، يحدث تفاعل قوي مترافقاً بانطلاق غاز كلوريد الهيدروجين، ويمكن عزل التولوين من مزيج التفاعل.



يعد هذا التفاعل أبسط مثال على التفاعل الذي اكتشفه عام 1877 في جامعة باريس فريق عمل مشترك أمريكي ـ فرنسي من الكيميائيين برئاسة شارل فريدل وجيمس كرافت. يعد تفاعل فريدل ــ كرافت هذا بجميع تحويراته، إلى حد بعيد الطريقة، الأكثر أهمية في ربط سلاسل الألكيل الجانبية إلى الحلقة العطرية.

يمكن تغيير أي مكون من مكونات المثال البسيط المعطى. إذ يمكن أن يحتوي هاليد الألكيل على زمرة ألكيل أكثر تعقيداً من المتيل، وعلى هالوجين غير الكلور، ويمكن في بعض الحالات استعمال الكحولات وبخاصة يمكن في الصناعة استعمال الألكانات. وكذلك يمكن أيضاً استعمال هاليدات الألكيل المستبدلة، مثل كلوريد البنزيل $C_6H_5CH_2Cl$. في حين لا يمكن استعمال هاليدات الأريل عوضاً عن هاليدات الألكيل بسبب التفاعلية المنخفضة للهالوجين المرتبط بالحلقة العطرية (الفقرة 5.26).

ويمكن أن تكون الحلقة العطرية التي ارتبطت بها السلسلة الجانبية هي حلقة البنزين نفسها أو بعض مركبات البنزين المستبدلة (بشكل رئيس ألكيلات البنزين ومركبات هالو البنزين) أو منظومات حلقية عطرية معقدة مثل النفتالين والإنتراسين.

يمكن استعمال عوضاً عن كلوريد الألمنيوم حموض لويس الأخرى، لاسيما BF_3 وHF وحمض الفسفوريك. ينجز

التفاعل ببساطة بمزج المكونات الثلاثة، تكون المشكلة الوحيدة عادة هي تهدئة التفاعل بالتبريد واحتجاز غاز هاليد الهيدروجين. وبما أن ارتباط سلسلة الألكيل الجانبية تجعل الحلقة أكثر طواعية لتقبل هجوم إضافي (الفقرة 5.15)، لذا لا بد من اتخاذ الاحتياطات للحد من الاستبدال الذي يقود إلى الألكلة الأحادية. يتحقق ذلك باستعمال زيادة من الهيدروكربون، كما في هلجنة الألكانات (الفقرة 8.2). فبهذه الطريقة يكون من الأرجح أن يلاقي الكربوكاتيون الألكيلي، في بحثه عن حلقة عطرية، حلقة غير مستبدلة بدلاً من حلقة مستبدلة. وكثيراً ما يقوم المركب العطري بمهمتين، مهمة المذيب ومهمة المتفاعل معاً.

يمكن تحضير مركبات محتوية على أكثر من حلقة عطرية واحدة انطلاقاً من ألكانات متعددة الهالوجين:

$$2C_6H_6 + CH_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2C_6H_5 + 2HCl$$

ثنائي فنيل الميثان

$$2C_6H_6 + ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + 2HCl$$

1،2-ثنائي فنيل الإيثان

$$3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3C{-}H + 3HCl$$

ثلاثي فنيل الميثان

$$3C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3C{-}Cl + 3HCl$$

ثلاثي فنيل كلورو الميثان

8.16 آلية تفاعل ألكلة فريدل ـ كرافت Mechanism of Friedel–Crafts alkylation

ذكرنا في الفقرة 10.15 أن ثمة آليتين ممكنتين لتفاعل الألكلة وفق فريدل ـ كرافت. تتضمن كلتا الآليتين تفاعل استبدال الكتروفيلي عطري لكنهما يختلفان في طبيعة الالكتروفيل.

تتضمن إحدى آليتي تفاعل الألكلة وفق فريدل ـ كرافت الخطوات التالية، التي يكون فيها الالكتروفيل كاتيوناً ألكيلياً.

(1) $$R{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + R^\oplus$$

(2) $$R^\oplus + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5^\oplus(R)(H)$$

(3) $$C_6H_5^\oplus(R)(H) + AlCl_4^- \rightleftharpoons C_6H_5{-}R + HCl + AlCl_3$$

إن وظيفة كلوريد الألمنيوم هي توليد الكربوكاتيون هذا بنزع الهالوجين من هاليد الألكيل. وليس من المستغرب أن تقوم حموض لويس الأخرى بالوظيفة نفسها وتحل محل كلوريد الألمنيوم:

$$R{:}\ddot{X}{:} + AlCl_3 \rightleftharpoons R^{\oplus} + {:}\ddot{X}{:}AlCl_3^{\ominus}$$

$$R{:}\ddot{X}{:} + BF_3 \rightleftharpoons R^{\oplus} + {:}\ddot{X}{:}BF_3^{\ominus}$$

كربوكاتيونات من هاليدات الألكيل

$$R{:}\ddot{X}{:} + FeCl_3 \rightleftharpoons R^{\oplus} + {:}\ddot{X}{:}FeCl_3^{\ominus}$$

$$R{:}\ddot{X}{:} + H{:}\ddot{F}{:} \rightleftharpoons R^{\oplus} + {:}\ddot{X}{:}\text{---}H{:}\ddot{F}{:}^{\ominus}$$

ويتوقع اعتماداً على الآلية المشروحة آنفاً، أن تهاجم حلقة البنزين كربوكاتيونات تتولد بطرق أخرى: كالتي تتولد بفعل الحمض على الكحولات (الفقرة 13.6) وعلى الألكنات (الفقرة 9.9).

$$R{-}OH + H^+ \rightleftharpoons R{-}OH_2^{\oplus} \rightleftharpoons R^{\oplus} + H_2O$$

كربوكاتيونات من كحولات ومن ألكنات

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + H^+ \rightleftharpoons -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}{}^{\oplus}$$

إن هذا التوقع صحيح، إذ تؤلكل الكحولات والألكانات، بوجود الحموض، الحلقات العطرية وفق ما يمكن أن نعده تحويراً لتفاعل فريدل ـ كرافت.

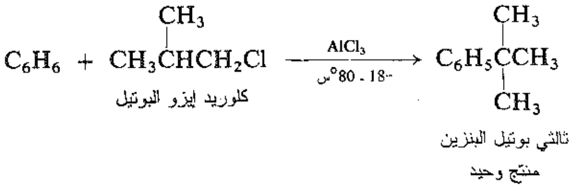
$$\underset{\text{الكحول ثالثي البوتيل}}{C_6H_6 + (CH_3)_3COH} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{ثالثي بوتيل البنزين}}{C_6H_5{-}C(CH_3)_3}$$

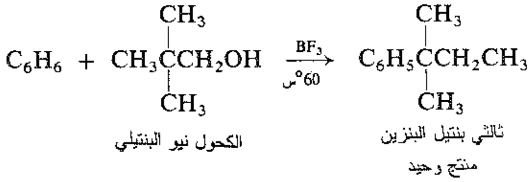
$$\underset{\text{إيزو البوتيلين}}{C_6H_6 + (CH_3)_2C{=}CH_2} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{ثالثي بوتيل البنزين}}{C_6H_5{-}C(CH_3)_3}$$

ويتوقع كذلك اعتماداً على الآلية نفسها، أن يكون تفاعل الألكلة وفق فريدل ـ كرافت مصحوباً بنوع من إعادة الترتيب مميزة لتفاعلات الكربوكاتيون (الفقرة 22.5). ويعد هذا التوقع صحيحاً أيضاً، إذ تبين الأمثلة التالية أن ألكيلات البنزين المحتوية على زمر ألكيل معادة الترتيب لا تتشكل فحسب بل قد تكون أحياناً هي المنتجات الوحيدة.

$$\underset{\text{كلوريد نظامي البروبيل}}{C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl} \xrightarrow[\text{-18 - 80°س}]{AlCl_3} \underset{\substack{\text{نظامي بوتيل البنزين}\\ 31 - 35\%}}{C_6H_5CH_2CH_2CH_3} + \underset{\substack{\text{إيزو بروبيل البنزين}\\ 65 - 69\%}}{C_6H_5\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3}$$

$$\underset{\text{كلوريد نظامي البوتيل}}{C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2CH_2Cl} \xrightarrow[\text{0°س}]{AlCl_3} \underset{\substack{\text{نظامي بوتيل البنزين}\\ 34\%}}{C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3} + \underset{\substack{\text{ثانوي بوتيل البنزين}\\ 66\%}}{C_6H_5\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_3}$$





ونرى، في كل حالة، إن نوع إعادة الترتيب المعين يوافق ما يتوقع من إعادة ترتيب كربوكاتيون (1°) أقـل اسـتقراراً بوساطة إزاحة 1،2 (1,2 Shift) إلى الكربوكاتيون (2° أو 3°) الأكثر استقراراً.

نستطيع الآن إجراء إضافة أخرى إلى قائمة تفاعلات الكربوكاتيون (الفقرة 16.9). إذ يمكن للكربوكاتيون:

(أ) الاتحاد مع أيون سالب أو جزيء أساسي آخر.

(ب) إعادة الترتيب إلى الكربوكاتيون الأكثر استقراراً.

(جـ) حذف أيون هيدروجين لتشكيل ألكن.

(د) الإضافة إلى ألكن لتشكيل كربوكاتيون أكبر.

(هـ) نزع أيون هيدريد ألكن.

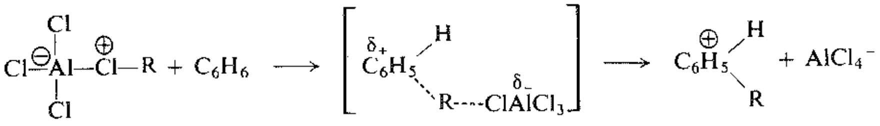
(و) ألكلة حلقة عطرية.

ويمكن للكربوكاتيون المتشكل من (ب) أو (د) أن يخضع لاحقاً إلى أي تفاعل من هذه التفاعلات.

يكسب الكربوكاتيون في الألكلة، كما في تفاعلاته الأخرى، شـفعاً مـن الالكترونـات بهـدف إكمـال الثمانيـة فـي الكربون المعوز الكترونياً، هذه المرة من السحابة π التابعة للحلقة العطرية.

مسألة 2.16 يعد ثالثي بنتيل البنزين المنتج الرئيس من تفاعل البنزين، بحضور BF_3، مع كل من الكحولات التالية: (أ) 2-متيل-1-البوتانول، (ب) 3-متيـل-2-البوتـانول، (جـ) 3-متيـل-1-البوتـانول، (د) نيـو بنتيـل الكحـول. علـل تشكل المركب في كل حالة من الحالات السابقة.

يوجد دليل لا نستطيع الخوض في تفصيلاته هنا يجعل من الأرجح وجود آلية ثانيـة لتفـاعل الألكلـة وفـق فريـدل ــ كرافت. لا يكون الالكتروفيل وفق هذه الآلية كاتيوناً ألكيلياً بل معقد حمض-أساس من هاليد الألكيل وحمض لويس، حيث تنتقل من هذا المعقد زمرة الألكيل في خطوة واحدة مغادرة الهالوجين إلى الحلقة العطرية.



لا تعكس هذه الآلية المزدوجة سلوكاً غير اعتيادي، إذ أنها أمر مألوف في الاستبدال الالكتروفيلي العطري. كمـا أنها تتوافق مع نمط مألوف من الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي (الفقرتان 11.5 و13.6)، الـذي يُعـدّ ــ مـن وجهـة نظـر

هاليد الألكيل ـ هو التفاعل الذي يجب أن يحدث. علاوة على ذلك، فالهاليدات الخاصة (1° والمتيل) التي يبدو أنها تتفاعل وفق هذه الآلية الثانية الثنائية الجزيء، هي الوحيدة التي يتوقع منها أن تقوم بذلك.

9.16 قصورات تفاعل ألكلة فريدل ـ كرافت Limitations of Friedel–Crafts alkylation

لقد صادفتنا ثلاثة قصورات في استعمال تفاعل الألكلة وفق فريدل كرافت هي: (أ) خطر الاستبدال المتعدد و(ب) إمكانية حدوث إعادة ترتيب لزمرة الألكيل و(جـ) مسألة أن هاليدات الأريل لا يمكنها أن تحل محل هاليدات الألكيل. وهناك أيضاً عدة قصورات أخرى. (د) لا تخضع الحلقة العطرية الأقل تفاعلية من حلقات هالو البنزين إلى تفاعل فريدل ـ كرافت. في الواقع أن الكربوكاتيون، R^+، هو الكتروفيل أقل قوة من الـ NO_2^+ ومن الكواشف الأخرى المعوزة الكترونياً التي تسبب الاستبدال الالكتروفيلي العطري.

ثم (هـ) لاتخضع الحلقات العطرية المحتوية على الزمر NH_2– وNHR– أوNR_2– لتفاعل ألكلة وفق فريدل ــ كرافت. ويعود ذلك جزئياً، إلى ارتباط النتروجين ذي الخواص الأساسية القوية بحمض لويس اللازم لتأيين هاليد الألكيل:

$$C_6H_5\ddot{N}H_2 + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5\overset{\ominus AlCl_3}{\underset{\oplus}{N}}H_2$$

I

مسألة 3.16 ليس ارتباط الحفاز الحمضي بالنتروجين الأساسي هو العامل الوحيد الذي يعيق الألكلة، إذ حتى لو استعملت زيادة من الحفاز، لايحدث التفاعل. أيمكنك، بالنظر إلى بنية المعقد (I) المعطاة للأنيلين، اقتراح عامل آخر؟ (تلميح: انظر الفقرة 16.15)

وبالرغم من هذه القصورات الكثيرة يعد تفاعل فريدل ـ كرافت بتحويراته المتنوعة (على سبيل المثال، الأسيلة، الفقرة 5.18)، وسيلة اصطناع على درجة كبيرة من الفائدة.

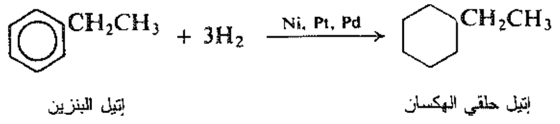
10.16 تفاعلات ألكيلات البنزين Reactions of alkylbenzenes

توضح المخططات التالية أهم تفاعلات ألكيلات البنزين حيث التولوين وإتيل البنزين المثالين النوعيين المعتمدين، علماً أن المركبات التي تحمل سلاسل جانبية أخرى تبدي أصلاً السلوك ذاته. تتضمن هذه التفاعلات، باستثناء الهدرجة والأكسدة، إما استبدالاً الكتروفيلياً في الحلقة العطرية أو استبدالاً جذرياً حراً في السلسلة الجانبية الأليفاتية.

سوف نهتم في المقام الأول في الأقسام التالية بـ (أ) كيف تعين الشروط التجريبية أي جزء من الجزيء العطري أو الأليفاتي سيتعرض للهجوم، و(ب) كيف يحور كل جزء من الجزيء تفاعلات الجزء الآخر.

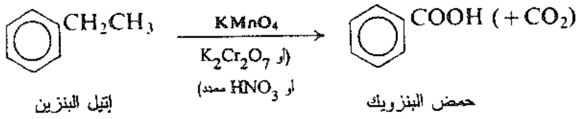
1. الهدرجة.

مثال:



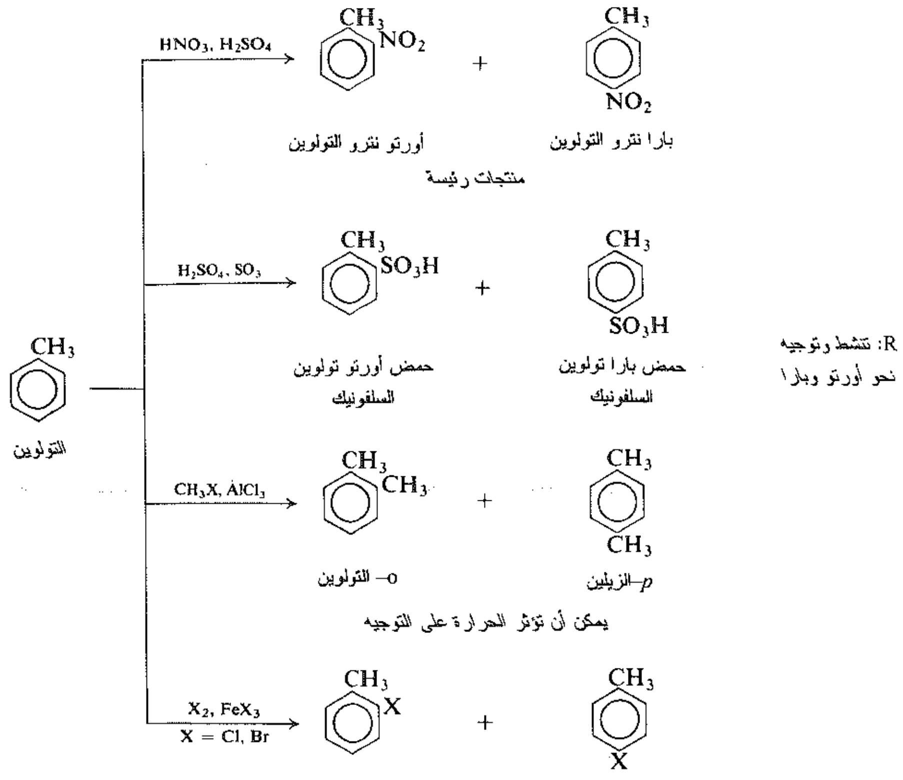
2. الأكسدة. نوقشت في الفقرة 11.16.

مثال:



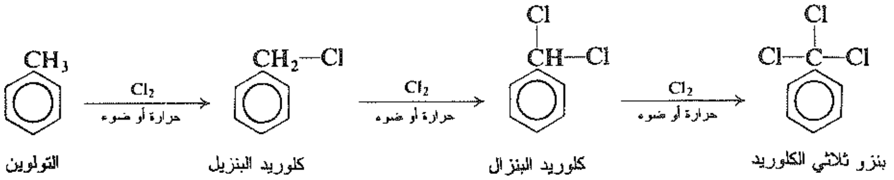
3. الاستبدال في الحلقة ـ الاستبدال الالكتروفيلي العطري. نوقش في الفقرة 12.16.

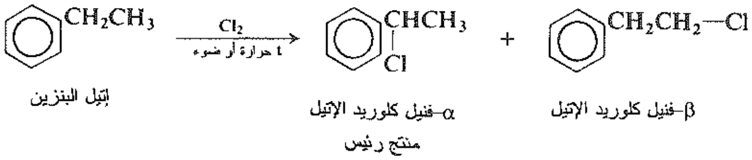
مثال:



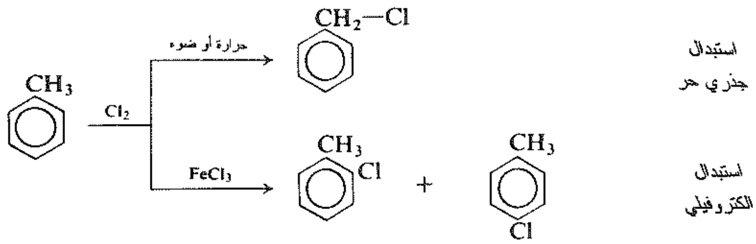
4. الاستبدال في السلسلة الجانبية. الهلجنة الجذرية الحرة. نوقش في الفقرات 13.16 ـ 15.16.

مثال:



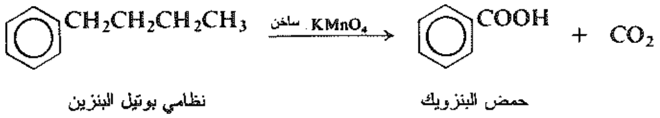


ملاحظة: تنافس بين الحلقة والسلسلة الجانبية نوقش في الفقرة 13.16.



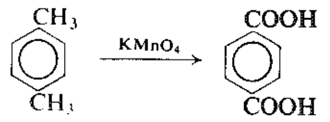
11.16 أكسدة ألكيلات البنزين Oxidation of alkylbenzenes

تجعل حلقة البنزين السلسلة الجانبية حساسة للأكسدة، بالرغم من أن البنزين والألكانات خاملة جداً بالنسبة لكواشف الأكسدة المألوفة ($KMnO_4$، $K_2Cr_2O_7$، إلخ). تُؤكسد السلسلة الجانبية المرتبطة بالحلقة تماماً، ولا يبقى سوى زمرة الكربوكسيل (–COOH) دالة على موقع السلسلة الجانبية الأصلية. يستعمل لهذا الغرض عادة فوق منغنات البوتاسيوم، بالرغم من إمكانية استعمال ثنائي كرومات البوتاسيوم أو حمض النتريك الممدد. (تكون أكسدة السلسلة الجانبية أكثر صعوبة، من أكسدة الألكن، وتتطلب معالجة مطولة بـ $KMnO_4$ الساخن).



يستعمل هذا التفاعل لغرضين إثنين: (أ) اصطناع الحموض الكربوكسيلية و(ب) تعرّف ألكيلات البنزين.

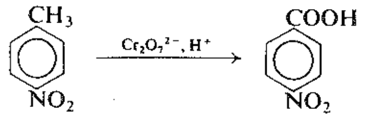
(أ) اصطناع الحموض الكربوكسيلية: تعد طريقة تحضير حمض كربوكسيلي عطري بأكسدة ألكيل البنزين المناسب واحدة من أكثر الطرائق فائدة. مثال:



حمض الترفثاليك

(4،1–حمض ثنائي كربوكسيل البنزين)

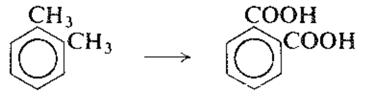
بارا الزيلين



حمض بارا نترو البنزوئيك

بارا نترو التولوين

(ب) تعرّف ألكيلات البنزين: يمكن تعيين العدد والوضع النسبي للسلاسل الجانبية بوساطة الأكسدة إلى الحموض الموافقة. لنفرض، على سبيل المثال، أننا بصدد محاولة تعرف سائل مجهول صيغته C_8H_{10} ونقطة غليانه 137°–139°س، وقد بينت طرائق أخرى أنه ألكيل بنزين (الفقرة 23.16). نجد، بالنظر إلى الجدول 1.16، أنه من المحتمل أن يكون هذا المركب أحد المركبات الأربعة: أورتو أو ميتا أو بارا الزيلين أو إتيل البنزين. وقد بينا آنفاً، أن أكسدة كل مركب من المركبات الهيدروكربونية المحتملة يعطي حمضاً مختلفاً. يمكن بسهولة تمييز هذه الحموض بعضها عن بعض بوساطة نقاط غليانها أو نقاط غليان مشتقاتها.

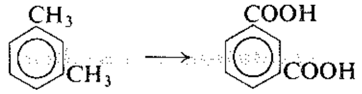


حمض الفثاليك، ن.ا 231°س

(بارا نترو بنزيل الإستر، ن.ا 155°س)

أورتو الزيلين

(ن.غ 144°س)

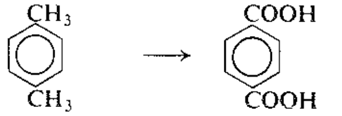


حمض إيزو الفثاليك، ن.ا 348°س

(أورتو نترو بنزيل الإستر، ن.ا 215°س)

ميتا الزيلين

(ن.غ 139°س)



حمض الترفثاليك، ن.ا 300°س تصعيداً

(بارا نترو بنزيل الإستر، ن.ا 263°س)

بارا الزيلين

(ن.غ 138°س)

حمض البنزويك، ن.ا 122°س

(بارا نترو بنزيل الإستر، ن.ا 89°س)

إتيل البنزين

(ن.غ 136°س)

12.16 الاستبدال الالكتروفيلي العطري في ألكيلات البنزين

Electrophilic aromatic substitution in alkylbenzenes

تنشط زمرة ألكيل، بسبب فعلها المحرر للالكترون، حلقة البنزين المرتبطة بها، وتوجه نحو أورتو وبارا (الفقرتان 16.15 و 17.15).

مسألة 4.16 تحـول المعالجـة بكلوريـد المتيـل و $AlCl_3$ فـي الدرجـة 5°س التولويـن بشـكل رئيـس إلـى أورتو وبارا الزيلين، أما في الدرجة 80°س، فيكون المنتج الرئيس هو ميتا الزيلين. علاوة على ذلك، يتحول إما أورتو أو بارا الزيلين بسهولة إلى ميتا الزيلين بوساطة المعالجة بـ $AlCl_3$ و HCl في الدرجة 80°س.
كيف تفسر فعل درجة الحرارة على التوجيه؟ اقترح دوراً لـ HCl.

مسألة 5.16 لماذا يعد الاستبدال المتعدد عاملاً يزيد من تعقيد تفاعلات الألكلة حسب فريدل ـ كرافت لكنه ليس كذلك في تفاعلات النترتة أو السلفنة أو الهلجنة؟

13.16 هلجنة ألكيلات البنزين: حلقة مقابل سلسلة جانبية

Halogenation of alkylbenzenes: ring *vs.* side chain

من الواضح أن ألكيلات البنزين تحوي موقعين يمكن للهالوجين مهاجمتهما هما: الحلقة والسلسلة الجانبية. فإذا أمعنا التفكير في التفاعلات الحاصلة، نجد أن بالإمكان توجيه الهجوم إلى أحد الموقعين باختيارنا شروط التفاعل.

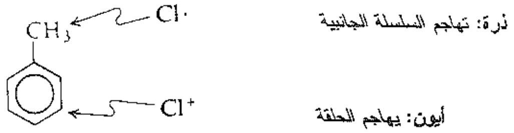
تعد السلسلة الجانبية شبيهة بالألكان وينبغي أن تخضع لتفاعل الهلجنة، مثلها في ذلك مثل الألكانات: عن طريق الاستبدال الجذري الحر. يحتاج هذا التفاعل إلى الشروط التي تؤدي إلى تشكل ذرات الهالوجين، أي درجات الحرارة المرتفعة أو الضوء.

$$CH_4 + CH_3Cl \xrightarrow{\text{حرارة أو ضوء}} Cl_2 + HCl$$

أما الحلقة فشبيهة بالبنزين وتخضع، مثلها في ذلك مثل البنزين، لتفاعل الاستبدال: عن طريق الاستبدال الالكتروفيلي. يتضمن هذا التفاعل انتقال الهالوجين الموجب، ويعزز بالحفازات الحمضية مثل كلوريد الحديد.

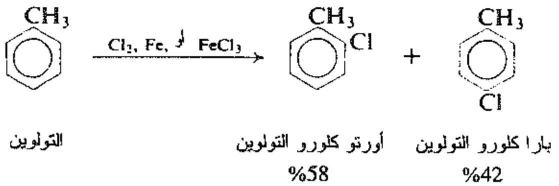
$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3\text{، بارد}} C_6H_5Cl + HCl$$

علينا أن نتوقع عندئذ، أن يتحدد موقع الهجوم، في التولوين مثلاً، بالجسيم المهاجم وبالتالي بالشروط المستعملة. وهذا ما يحدث بالفعل، إذ يحدث الاستبدال حصراً في السلسلة الجانبية، عند قرقرة الكلور داخل التولوين المغلي المعرّض للضوء فوق البنفسجي. أما في غياب الضوء ووجود كلوريد الحديد فيحدث غالباً على الحلقة.

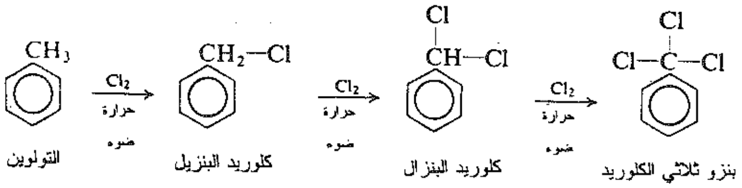


لقد رأينا في هلجنة الألكانات تنافساً مشابهاً بين التفاعلات المتجانسة واللامتجانسة homolytic and heterolytic reactions أدت الجذور الحرة في تلك الحالة إلى الاستبدال، كما يحدث هنا، فهناك أدى الهجوم الالكتروفيلي إلى حدوث الإضافة، وهو التفاعل المميز للألكانات، تماماً كما تؤدي هنا إلى حدوث الاستبدال على الحلقة، وهو التفاعل المميز للمركبات العطرية.

تعطي هلجنة الحلقة، شأنها في ذلك شأن النترتة والسلفنة، بشكل رئيس المماكبين أورتو و بارا، وقد حصل على نتائج مشابهة مع ألكيلات البنزين ، ومع البروم وأيضاً مع الكلور.



يمكن أن تعطي هلجنة السلسلة الجانبية، مثلها في ذلك مثل هلجنة الألكانات، منتجات متعددة الهلجنة، حتى عندما يقتصر التفاعل على الهلجنة الأحادية، ويمكنها أن تعطي مزيجاً من المماكبات. يمكن أن تعطي كلورة السلسلة الجانبية في التولوين تباعاً المركبات: أحادي وثنائي وثلاثي كلورو، التي تعرف باسم كلوريد البنزيل وكلوريد البنزال وثلاثي كلوريد البنزو. تعد مثل هذه المركبات مركبات متوسطة مهمة في اصطناع الكحولات والألدهيدات والحموض.

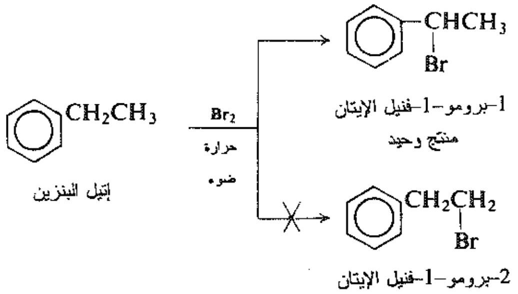


14.16 هلجنة السلسلة الجانبية في ألكيلات البنزين

Side–chain halogenation of alkylbenzenes

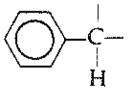
تختلف كلورة وبرومة السلاسل الجانبية بعضها عن بعض في التوجيه والتفاعلية بطريقة واحدة ذات شأن. لندرس أولاً البرومة ثم الكلورة.

يمكن أن يقدم ألكيل البنزين ذو السلسلة الجانبية الأكثر تعقيداً من المتيل أكثر من موقع واحد معرض للهجوم، وبذلك يجب التفكير باحتمال الحصول على مزيج من المماكبات. تعطي برومة إتيل البنزين نظرياً، على سبيل المثال، منتجين اثنين: 1–برمو–1–فنيل الإيتان و 2–برومو–1–فنيل الإيتان.



وبالرغم من وجود عائق احتمالي يؤيد تشكل 2–برمو–1–فنيل الإيتان بالنسبة 2:3 فإن المنتج الوحيد هو 1–برومو–1–فنيل الإيتان. من الواضح أن نزع الهيدروجينات المرتبطة بالكربون المجاور للحلقة العطرية هو المفضل إلى درجة كبيرة.

تدعى ذرات الهيدروجين المرتبطة بكربون متصل مباشرة بالحلقة العطرية الهدروجينات البنزيلية benzylic hydrogens.



هيدروجين بنزيلي

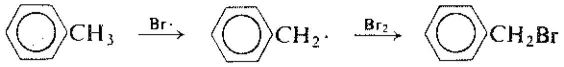
سهل النزع

لا تتضح السهولة النسبية التي تُنتزع فيها الهيدروجينات البنزيلية بالبرومة الموجهة فحسب ولكن أيضاً ـ وبطريقة أكثر دقة ـ بمقارنة تفاعلية المركبات المختلفة. لقد بينت تجارب تنافسية (الفقرة 22.3)، على سبيل المثال، أن هيدروجيناً بنزيلياً في التولوين في الدرجة 40°س يتميز بتفاعلية أعلى بـ 3.3 مرة تجاه ذرات البروم من الهيدروجين الثالثي الموجود في الألكان- وتقريباً بـ 100 مليون مرة من هيدروجين الميتان!

بينت دراسة التفاعلات التي تتضمن هجوماً تقوم به ذرات الهالوجين وجذور حرة أخرى وجود قاعدة عامة هي: تنتزع الهيدروجينات البنزيلية بسهولة عالية فتشبه بذلك الهيدروجينات الألليلية. يمكننا الآن توسيع تتالي التفاعلية الوارد في الفقرة 3.11 كما يلي:

سهولة نزع ذرات الهيدروجين ألليل بنزيلي > 3° > 2° > 1° > CH_4 > ألليل فينيلي

تسير هلجنة السلسلة الجانبية في ألكيل البنزين وفق ذات الآلية التي تسير وفقها هلجنة الألكانات. تتضمن برومة التولوين، على سبيل المثال، الخطوات التالية:



التولوين جذر بنزيلي بروميد ابنزيل

تعني الحقيقة القاضية بالسهولة الاستثنائية في نزع الهيدروجينات البنزيلية أن جذور البنزيل هي أيضاً استثنائية في سهولة تشكلها.

سهولة تشكيل الجذور الحرة ألليل بنزيل > 3° > 2° > 1° > $CH_3\cdot$ > فنيل

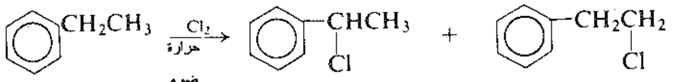
لنطرح من جديد السؤال التالي: هل تتوافق هذه الاكتشافات مع قاعدتنا القاضية بأنه كلما كان الجذر أكثر استقراراً، تشكل بسرعة أكبر؟ هل جذر البنزيل المتشكل بسرعة مستقر نسبياً؟

تبين طاقة تفارق (تفكك) الرابطة في الجدول 2.1 أنه لا يلزم سوى 85 كيلو حريرة لتشكل جذور البنزيل انطلاقاً من 1مول تولوين، بالمقارنة مع 92 كيلو حريرة تلزم لتشكل جذور ثالثي البوتيل و 88 كيلو حريرة لتشكل جذور الأليل. يحوي جذر البنزيل، إذاً، بالمقارنة مع الهيدروكربون الذي يتشكل منه، طاقة أقل وبالتالي فهو أكثر استقراراً من جذر ثالثي البوتيل.

يمكننا الآن توسيع تتالي استقرار الجذور (الفقرة 3.11). يكون الاستقرار النسبي للجذور الحرة، بالمقارنة مع المركب الهيدروكربوني الذي تتشكل منه وفق ما يلي:

استقرار الجذور الحرة ألليل بنزيل > 3° > 2° > 1° > $CH_3\cdot$ > فنيل

يبين توجيه الكلورة أن ذرات الكلور، مثلها في ذلك مثل ذرات البروم، تهاجم بشكل مفضل الهيدروجين البنزيلي، ولكن كما ترى، أن الأفضلية هنا أقل وضوحاً:



علاوة على ذلك، بينت تجارب تنافسية، في الشروط التي تبدي فيها الهيدروجينات 3°، 2°، 1° تفاعلية نسبية مساوية 5.0 : 3.8 : 1.0، إن السرعة النسبية لكل هيدروجين بنزيلي في التولوين لا تتجاوز 1.3. وكما في حالة هجومها على الألكانات (الفقرة 28.3)، تكون ذرة الكلور الأكثر تفاعلية أقل انتقائية من ذرة البروم: أقل انتقائية بالنسبة للهيدروجينات في جزيء مفرد وأقل انتقائية بالنسبة للهيدروجينات في جزيئات مختلفة.

لقد ذكرنا (الفقرة 24.2) في معرض دراستنا لهجوم ذرة البروم غير التفاعلي نسبياً، أن الحالة الانتقالية تنشأ متأخرة في التفاعل: تكون الرابطة كربون–هيدروجين محطمة إلى حد بعيد، وتكتسب الزمرة العضوية مقداراً كبيراً من صفات الجذر الحر. وتكون العوامل المسؤولة عن استقرار جذر البنزيل الحر الأولي في الحالة الانتقالية هي ذاتها المسؤولة عن استقرار جذر البنزيل الحر.

وخلافاً لذلك، تنشأ الحالة الانتقالية، أثناء هجوم ذرة الكلور ذات التفاعلية العالية، مبكراً أثناء سير التفاعل: تكون الرابطة كربون ـ هيدروجين محطمة بعض الشيء، وتكتسب الزمرة العضوية مقداراً صغيراً من صفات الجذر الحر. نستنتج مما سبق أن للعوامل المسؤولة عن استقرار جذر البنزيل تأثيراً ضئيلاً في هذه الحالة الانتقالية.

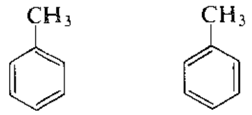
15.16 الاستقرار الطنيني لجذر البنزيل Resonance stabilization of the benzyl radical

كيف يُفسر استقرار جذر البنزيل؟ تدل طاقة تفارق الرابطة أن تشكل جذر البنزيل في التولوين يحتاج طاقة أقل بـ 19 كيلوحريرة / مول (85 ـ 104) من الطاقة اللازمة لتشكل جذر المتيل من الميتان.

$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6HCH_2\cdot + H\cdot \qquad \Delta H = +85 \text{ كيلو حريرة}$$

التولوين   جذر البنزيل

لنتحرى كما فعلنا بالنسبة لجذر الألليل (الفقرة 7.11)، البنى المتضمنة. يحوي التولوين حلقة بنزينية فهو إذاً هجين لبنيتي كيكوليه، I وII:



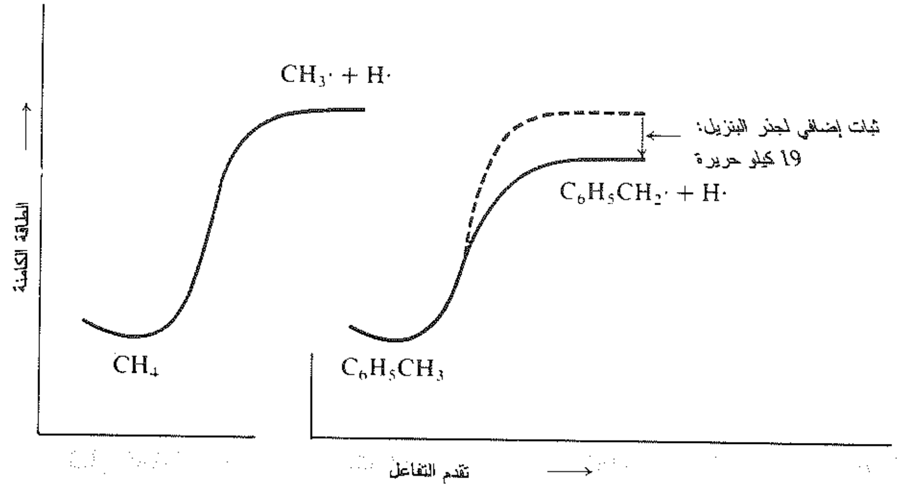
I   II

وكذلك الأمر بالنسبة لجذر البنزيل الذي هو هجين أيضاً لبنيتي كيكوليه، III و IV.

III   IV

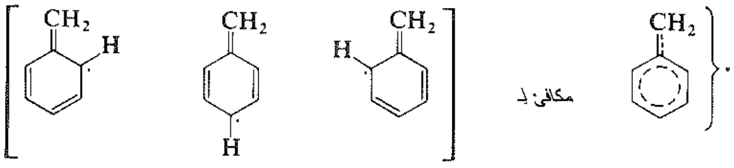
يسبب الطنين استقراراً، أي أنه يخفض المحتوى الطاقي. ويفترض، من ناحية ثانية، أن يؤدي الطنين الذي يطال بنى كيكوليه إلى استقرار كل من الجزيء والجذر بالمقدار ذاته، لذلك فهو لا يؤثر في الفرق في المحتوى الطاقي. فإذا لم يكن ثمة عوامل أخرى متضمنة، أمكننا أن نتوقع أن تكون طاقة تفارق الرابطة لهيدروجين بنزيلي مساوية تقريباً طاقة تفارق هيدروجين الميتان (انظر الشكل 3.16).

وبمزيد من التمعن، من ناحية ثانية، نجد أن بإمكاننا رسم ثلاث بنى إضافية لهذا الجذر: V وVI وVII. يوجد في هذه البنى رابطة مزدوجة بين السلسلة الجانبية والحلقة، حيث يتوضع الالكترون المفرد على ذرات الكربون في الموقع أورتو وبارا من السلسلة الجانبية. إن رسم هذه الأشكال ما هو إلا طريقنا للدلالة على أن الالكترون المفرد ليس متوضعاً على السلسلة الجانبية أي هو غير متوضع وموزع حول الحلقة. لا يمكننا رسم بنى مماثلة في حالة جزيء التولوين.



الشكل 3.16 : البنية الجزيئية والتفاعلية. يتشكل جذر البنزيل المستقر بالطنين بسرعة أكبر من جذر المتيل (ضع الشكلين إلى جانب بعضهما لتسهيل المقارنة).

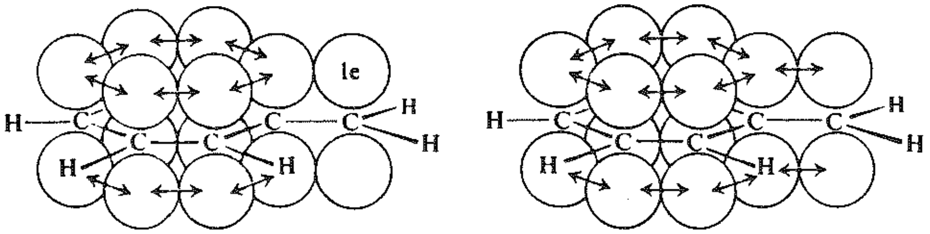
يؤدي الإسهام من البنى الثلاث V ← VII إلى استقرار الجذر بطريقة ليست ممكنة في الجزيء. وهكذا يخفض الطنين المحتوى الطاقي لجذر البنزيل بشكل أكبر من خفضه المحتوى الطاقي للتولوين. ومن الواضح أن هذا الاستقرار الإضافي للجذر يبلغ مقدار 19 كيلوحريرة/مول (الشكل 3.16).



V VI VII

ونقول، عندها أن جذر البنزيل مستقر طنينياً. يجب دائماً، لدى استعمال هذا التعبير، تذكر أن جذر البنزيل يستقر بوساطة الطنين بمقدار أكبر من الهيدروكربون الذي يتشكل منه.

ينتج، وبلغة المدارات ، عدم التوضع من تراكب مدار *p* المشغول بالالكترون المفرد مع سحابة π الخاصة بالحلقة (الشكل 4.16).



الشكل 4.16 : جذر البنزيل. تراكب مدار p المشغول بالالكترون المفرد مع سحابة π الخاصة بالحلقة.

نرى أن جذر البنزيل، مثله في ذلك مثل جذر الألليل، هو جزيء مترافق (الفقرة 9.11). يترافق هنا مدار p على الكربون الحامل للالكترون المفرد، ليس فقط مع رابطة مزدوجة واحدة، بل مع كامل منظومة π للحلقة البنزينية. وقد وسّع ترافق الحلقة العطرية ليشمل كربون السلسلة الجانبية، فنتج عن هذا الامتداد مزيد من الاستقرار.

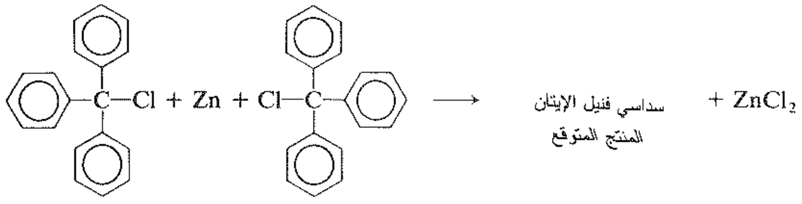
مسألة 6.16 من المعتقد أن هيدروجينات السلسلة الجانبية في جذر البنزيل تقع في المستوي ذاته العائد للحلقة ما سبب ذلك؟

مسألة 7.16 تساوي قوة الرابطة الحاملة لهيدروجينات السلسلة الجانبية في ميتا الزيلين تلك التي في التولوين، بينما تكون أخفض في كل من أورتو و بارا الزيلين بمقدار 3 ـ 4 كيلو حريرة. كيف تفسر هذه الفروقات؟

16.16 ثلاثي فنيل المتيل: جذر حر ثابت Triphenylmethyl: a stable free radical

لقد ذكرنا أن جذور البنزيل والألليل الحرة مستقرة طنينياً، ولكن علينا أن ندرك، طبعاً، أن هذه الجذور مستقرة فقط بالمقارنة مع جذور الألكيل البسيطة مثل المتيل والإتيل. تتميز جذور البنزيل والألليل الحرة بتفاعلية عالية، وهي جسيمات غير مستقرة، وقد افترض وجودها اللحظي (بضع أجزاء من ألف من الثانية) لأنه، ببساطة الطريق الوحيد، لتفسير بعض المراقبات التجريبية. إذ ليس على رف المخبر عبوات معنونة «جذور البنزيل» أو «جذور الألليل». فهل هناك إذن أي دليل مباشر على وجود الجذور الحرة؟

ظهرت في عام 1900 نشرة رائعة في مجلة الجمعية الكيميائية الأمريكية وفي تقارير الجمعية الكيميائية الألمانية لكيميائي شاب روسي المولد هو موسى كومبرغ Moses Gomberg الذي كان أنئذٍ مدرساً في جامعة ميتشيغان. اهتم كومبرغ بالألكانات المستبدلة كلياً بالفنيل. حضّر كومبرغ رباعي فنيل الميتان (اصطناع حاول قبله العديد من الكيميائيين تحقيقه دون جدوى)، وأوكل إلى نفسه مهمة اصطناع سداسي فنيل الإيتان. وبعد توافر ثلاثي كلورو الميتان، مضى في تحقيق هذه المهمة بالطريقة ذاتها المتبعة حالياً (الفقرة 7.16)، إذ حاول ربط زمرتي فنيل المتيل باستعمال معدن metal (الفقرة 4.13). ونظراً لأن الصوديوم لم يعمل بشكل جيد، استعمل لهذا الغرض عوضاً عنه الفضة المقطعة إلى دقائق ناعمة أو الزئبق أو أفضلها جميعاً، غبار الزنك. ترك محلولاً من ثلاثي فنيل كلورو الميتان في البنزين يغمر واحداً من هذه المعادن ثم رشح المحلول لتخليصه من هاليد المعدن. يخلف البنزين، عند تبخيره، بلورات بيضاء صلبة تنصهر بعد إعادة البلورة في الدرجة 185°س، واعتقد كومبرغ أنها سداسي فنيل الإيتان.



ثلاثي فنيل كلورو الميثان

2 مول

حلل كومبرغ منتجه من حيث محتواه من الكربون والهيدروجين، كما يفعل الكيميائي دوماً في حالة مركب جديد. ولدهشته بيّن التحليل وجود 88% كربون و 6% هيدروجين، بمجموع عام قدره 94%، فاعتقد أن الاحتراق لم يكن تاماً، وأجرى التحليل مرة أخرى، بعناية أكبر هذه المرة وفي شروط أكثر دقة وحصل، كما في السابق على النتيجة ذاتها. كرر التحليل على عينات محضرة من كل من ثلاثي فنيل كلورو الميثان وثلاثي فنيل برومو الميثان، ونقى المنتج بإعادة البلورة من مذيبات متنوعة، واقتنع أخيراً بأن ما حضره ليس هيدروكربوناً، وليس سداسي فنيل الإيثان بل هو مركب يحتوي على 6% من عنصر آخر، على الأرجح هو الأكسجين.

ربما كان الأكسجين قد أتى من معادن غير نقية، ولكن استعمال عينات من معادن عالية النقاوة وخالية من الأكسجين بكل دقة، أعطت النتائج ذاتها.

وقد يكون الأكسجين قد أتى من الهواء، بالرغم من عدم إمكانية تفاعل الأكسجين الجزيئي في درجة حرارة الغرفة مع الهيدروكربون. ولذلك أجرى التفاعل مرة أخرى. ولكن هذه المرة في جو من ثنائي أكسيد الكربون. عندما رشح المحلول (أيضاً في جو من ثنائي أكسيد الكربون) وبخر المذيب، لم يتخلف هذه المرة مركب ذو نقطة الانصهار 185°س بل مادة مختلفة كلياً، أكثر ذوباناً في البنزين من منتجه الأول، وتملك نقطة انصهار أخفض. وبعد تنقية المادة أعطت نتيجة التحليل التركيب الصحيح لسداسي فنيل الإيثان: 93.8% كربون، 6.2% هيدروجين.

أعطت المادة الجديدة بعد إذابتها في البنزين محلولاً أصفر، وقد اختفى اللون الأصفر، عند إدخال قليل من الهواء إلى الوعاء، ليعود من جديد بعد دقائق قليلة. وقد حدث الشيء نفسه عند إدخال كميات أكبر من الأكسجين: اختفاء اللون وعودته للظهور من جديد ولكن ببطء. وأخيراً اختفى اللون بشكل كامل، وحصل بتبخير المذيب على المركب الأصلي ذي نقطة الانصهار 185°س.

امتصت محاليل هذه المادة المبردة بالثلج ليس فقط الأكسجين إنما أيضاً الهالوجينات وبسرعة، حتى محاليل اليود غير الفعالة زال لونها فوراً.

كان المركب ذو نقطة الانصهار 185°س هو البيروكسيد:

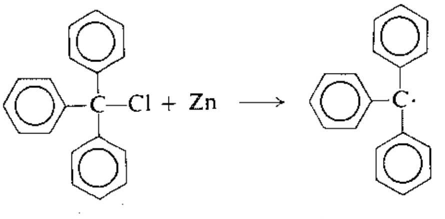
$$(C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}C(C_6H_5)_3$$

وهذا ما أوضحه كومبرغ عندما قام بتحضيره بطريقة مختلفة تماماً. كانت منتجات تفاعلات الهالوجين هي ثلاثي فنيل هالوالميثان $(C_6H_5)_3C{-}X$.

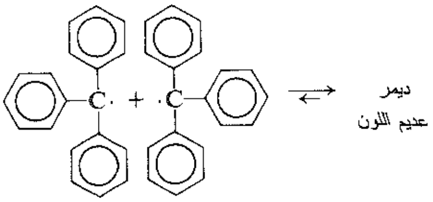
وإذا كانت هذه المادة التي حضرها كومبرغ هي في الواقع سداسي فنيل الإيثان فإن سلوكها كان غريباً جداً، لأن تشطر الرابطة كربون–كربون بوساطة كواشف لطيفة مثل الأكسجين واليود لم يكن معروفاً للكيميائيين العضويين في ذلك الحين.

«إن الدليل التجريبي المبين آنفاً أرغمني على الاستنتاج أننا نتعامل هنا مع جذر حر هو ثلاثي فنيل المتيل، ($(C_6H_5)_3C\cdot$). استناداً إلى هذا الافتراض وحده يمكن للنتائج المشروحة سابقاً أن تصبح واضحة جلية ويكون لها تفسير مقبول ومفهوم». وكان اقتراح كومبرغ هو أن ما حضره كان جذراً حراً مستقراً.

مر ما يقرب من عشر سنوات قبل أن يلقى اقتراح كومبرغ قبولاً عاماً. ويبدو الآن جلياً أن ما حدث هو التالي: ينزع المعدن ذرة كلور من ثلاثي كلورو الميتان ليكوّن جذر ثلاثي فنيل المتيل الحر، يتحد إثنان من هذه الجذور الحرة ليكونا معاً هيدروكربوناً ديمراً. ولكن الرابطة كربون-كربون في الديمر ضعيفة جداً، وتتكسر حتى في درجة حرارة الغرفة معيدة توليد الجذور. وهكذا يسود توازن بين الجذور الحرة والهيدروكربون. يحوي أي محلول لهذا الديمر تركيزاً كبيراً من جذور ثلاثي فنيل المتيل الحرة، بالرغم من أن هذا التوازن يميل نحو تفضيل الهيدروكربون.



ثلاثي فنيل كلورو الميتان ثلاثي فنيل المتيل



ثلاثي فنيل المتيل
أصفر

يقرب مقدار كسر المادة الموجودة على شكل جذور حرة من 2% في محلول تركيزه 1 مول، و10% في محلول تركيزه 0.01 مول وتقريباً 100% في المحاليل الممددة جداً. ويمكن وبدقة عالية وضع لصاقة على قارورة تحوي محلولاً ممدداً من هذه المادة عنوانها «جذور ثلاثي فنيل المتيل».

يكون ثلاثي فنيل المتيل أصفر اللون بينما يكون كل من الديمر والبيروكسيد عديمي اللون. إذا كان محلول الديمر أصفر اللون فإن ذلك يرجع إلى وجود ثلاثي فنيل المتيل في مزيج التوازن. يتفاعل ثلاثي فنيل المتيل بسرعة مع الأكسجين، معطياً البيروكسيد، ويختفي اللون الأصفر. ويتفكك المزيد من الديمر معيداً التوازن وظهور اللون الأصفر من جديد. وما ينفك اللون الأصفر عن الظهور إلا عند تحول المزيج ديمر-ثلاثي فنيل المتيل بكامله إلى البيروكسيد. ويتفاعل ثلاثي فنيل المتيل بطريقة مماثلة مع اليود.

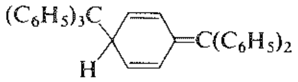
ديمر $\rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C\cdot$ (جذر ثلاثي فنيل المتيل)

$2(C_6H_5)_3C\cdot \xrightarrow{O_2,\ 0°س} (C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}C(C_6H_5)_3$

$2(C_6H_5)_3C\cdot \xrightarrow{I_2,\ 0°س} 2(C_6H_5)_3C{-}I$

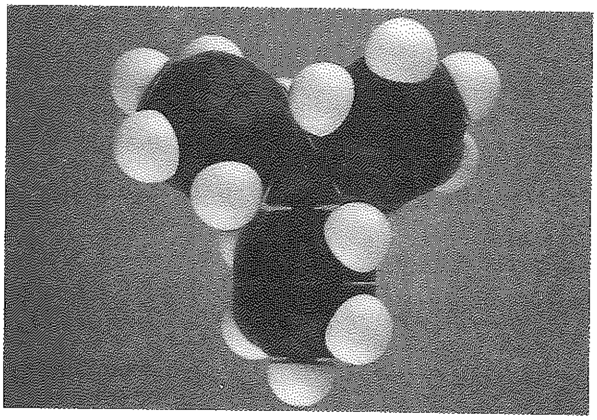
وهكذا يقوم الديمر بتفاعلاته المدهشة بتفككه أولاً إلى ثلاثي فنيل المتيل، الذي بالرغم من استقراره النادر كجذر حر، إلا أنه مع ذلك هو جسيم ذو تفاعلية عالية.

ما هو الديمر؟ أعتُقد مدة تزيد عن 70 عاماً أنه سداسي فنيل الإيثان. أخضع هذا الديمر مع الكثير من أقرانه إلى دراسة مستفيضة، وفسرت التوازنات بينها وبين جذور ثلاثي أريل المتيل استناداً إلى بنية سداسي أريل الإيثان وأخيراً تبين في عام 1968، أن لهذا الديمر البنية I.



I

بقيت بذلك مهمة كمبرغ غير منجزة: إذ يبدو أن سداسي فنيل الإيثان، لم يصطنع قط.



الشكل 5.16 : جذر ثلاثي فنيل المتيل الحر. يعيق الازدحام بين هيدروجينات أورتو تشارك الحلقات في المستوي، ونتيجة لذلك، تدور الحلقات، مثل شفرات المروحة.

وتبقى الأهمية الأساسية لعمل كومبرغ دون تغيير. فقد حضر العديد من الديمرات، وكشف بالدليل عن وجود جذور ثلاثي أريل المتيل الحرة بطرائق عدة؛ وفي الواقع، بدا أن بعض هذه المركبات موجودة بالكامل على شكل جذر حر حتى في الحالة الصلبة. ولعل الدليل الأكثر اقناعاً على طبيعة الجذر الحر لهذه المواد يكمن في الخواص الناجمة مباشرة عن الالكترون المفرد الذي يميز الجذر الحر. يشغل الكترونان المدار ذاته ويشكلان بذلك شفعاً له لفان ذاتيان (سبينان) متعاكسان (الفقرة 6.1)، تفني العزوم المغناطيسية الموافقة لكل لف ذاتي بعضها بعضاً تماماً. ولكن الالكترون المفرد العائد لجذر حر بحسب التعريف (الفقرة 12.2) غير متزاوج، لذلك فتأثير لفه الذاتي لا يفنى.

يعطي هذا اللف الذاتي الجذر الحر عزماً مغناطيسياً إجمالياً. ويظهر هذا العزم المغناطيسي ذاته بطريقتين: (أ) يكون المركب طردي المغناطيسية paramagnetic، مما يعني، على خلاف أكثر المواد، أنه ينجذب بالحقل المغناطيسي، و (ب) يعطي المركب طيف امتصاص طنيني مغناطيسي طردي (أو طيف طنين لف ذاتي الكتروني، الفقرة 23.17)، يعتمد على توجه اللف الذاتي الخاص بالكترون غير متزاوج في حقل مغناطيسي خارجي متغير. لا تسمح الخاصية الأخيرة بالكشف عن الجذور الحرة المستقرة فحسب بل أيضاً عن التراكيز المنخفضة للمركبات المتوسطة القصيرة العمر في التفاعلات الكيميائية ويمكنها، حتى أن تقدم معلومات عن بنيتها. (انظر، على سبيل المثال، الفقرة 21.9).

يحدث التفارق الاستثنائي، الذي يشكل جذوراً حرة، نتيجة عاملين اثنين. أولاً، تكون جذور ثلاثي فنيل المتيل ذات استقرار نادر بسبب الطنين من النوع الذي اقترحناه لجذر البنزيل. يوجد هنا، بالطبع، عدد أكبر من البنى (36 منها) التي تُثبت الجذور ولكن لا تُثبت الهيدروكربون، إذ يكون الالكترون المفرد غير متوضع بشدة، إنما موزعاً على ثلاث حلقات عطرية.

ثانياً، يؤدي الازدحام بين الحلقات العطرية الكبيرة إلى امتطاط الرابطة كربون-كربون التي تربط زمر ثلاثي فنيل المتيل في الديمر، وبالتالي ضعفها. وما أن تتشكل الجذور حتى تجعل الزمر الضخمة اقتراب ذرات الكربون بعضها من بعض بشكل كاف لتشكل الرابطة أمراً صعباً: إلى حد، لا يمكّن سداسي فنيل الإيتان من التشكل إطلاقاً، ولكن يتشكل عوضاً عنه الديمر I مع خسارة الخاصية العطرية لحلقة واحدة. ومع ذلك ثمة ازدحام في الديمر، محصلة تأثيره خفض طاقة الترافق إلى 11 كيلو حريرة/مول فقط، بالمقارنة مع طاقة مرتفعة تبلغ 80 ــ 90 كيلو حريرة في معظم الروابط كربون ـ كربون الأحادية.إن من الصعب التقليل من أهمية إسهام كومبرغ في مجال الجذور الحرة وفي الكيمياء العضوية ككل؛ وبالرغم من أن أمكانية عزل ثلاثي فنيل المتيل ترجع إلى أنه ليس جذراً حراً نموذجياً، فقد بينت خواصه الكيميائية أيَ نوع من السلوك يتوقع من جذر حر بشكل عام، والأكثر أهمية من كل ذلك، أنه أثبت إمكانية وجود الأشياء التي تسمى الجذور الحرة.

مسألة 8.16 قيست ΔH تفارق الديمر I فبلغت 11 كيلو حريرة/مول، وقيمة E_{act} فكانت 19 كيلو حريرة/مول. (أ) ارسم منحني الطاقة الكامنة للتفاعل. (ب) ما هي طاقة التنشيط للتفاعل العكسي، الذي هو اتحاد جذور ثلاثي فنيل المتيل؟ (جـ) كيف تفسر هذه الواقعة النادرة؟ (قارن مع ما ورد في الفقرة 17.2).

مسألة 9.16 تؤدي إذابة 1.5 غ من ثنائي فنيل رباعي (أورتو توليل) الإيتان في 50 غ من البنزين، إلى خفض نقطة تجمد المذيب بمقدار 0.5°س (يبلغ الثابت القري cryoscopic constant للبنزين 5°س). فسر هذه النتائج.

17.16 استقرار كاتيون البنزيل Stability of the benzyl cation

لنعد الآن إلى الكيمياء اللامتجانسة، إلى ذلك المركب المتوسط الرئيس، الكربوكاتيون. لقد رأينا (الفقرة 12.11)، أن الترافق الذي يؤدي إلى استقرار جذر الألليل الحر، يؤدي أيضاً إلى استقرار كاتيون الألليل. هل يصح الشيء ذاته بالنسبة لجسيمات البنزيل؟ هل يكون كاتيون البنزيل، مثله في ذلك مثل الجذر الحر، ذا استقرار نادر؟

يبين الجدول 3.1 أن طاقة تفارق الرابطة اللامتجانسة لكلوريد البنزيل تبلغ 166 كيلوحريرة/مول، فهي إلى حد ما أقل من طاقة كلوريد الألليل (173 كيلوحريرة) أو كلوريد إيزو البروبيل (170 كيلوحريرة)، وأقل بمقدار 61 كيلوحريرة من الطاقة في كلوريد المتيل (277 كيلوحريرة).

$$C_6H_5CH_2Cl \rightarrow C_6H_5CH_2^+ + Cl^- \qquad \Delta H = +166 \text{ كيلو حريرة}$$

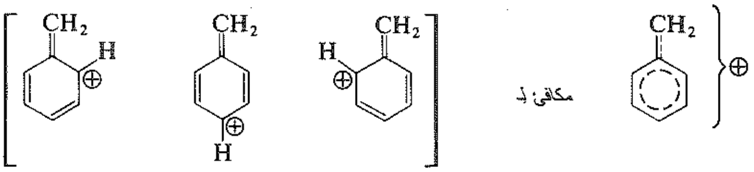
كلوريد البنزيل   كاتيون البنزيل

تظهر مقارنة بروميدات أو يوديدات الألكيل أو الكحولات النمط ذاته تماماً. وبالنسبة للركيزة التي يتولد منها كل كاتيون، يتمتع كاتيون البنزيل تقريباً بالاستقرار نفسه الذي يتمتع به كاتيون الألليل أو إيزو البروبيل. ويمكننا الآن توسيع التتالي الوارد في الفقرة 12.11 ليشمل كاتيون البنزيل.

استقرار الكربوكاتيونات   3° > بنزيل الألليل 2° > 1° > CH_3^+

يؤدي وجود زمرة فنيل مكان هيدروجين كلوريد المتيل إلى استقرار الكاتيون بمقدار 61 كيلوحريرة/مول. وكما وجدنا في جذر البنزيل الحر، نرجع هذا الاستقرار إلى الترافق مع حلقة البنزين، ويفسر ذلك استناداً إلى الطنين. يعد كل

من كاتيون البنزيل والركيزة التي يصنع منها، هجيناً لبنى كيكوليه. إضافة إلى ذلك، يمكن أن يمثل الكربوكاتيون بثلاث بُنى أخرى، I وII وIII، توضع في كل منها الشحنة الموجبة على ذرات الكربون في موقع أورتو وبارا. يؤدي إسهام هذه البُنى إلى استقرار الكربوكاتيون، سواء عدّ هذا الاستقرار طنينياً أو أنه مجرد تشتت للشحنة.



I II III

تشابه صورة مدار كاتيون البنزيل الصورة الخاصة بجذر البنزيل الحر (الفقرة 15.16) باستثناء أن مدار p الذي يتراكب مع سحابة π هو مدار فارغ. لا يسهم مدار p بأي الكترونات، ولكنه يسمح بمزيد من عدم التوضع لالكترونات π ليشمل نواة كربون السلسلة الجانبية.

مسألة 10.16 كيف تفسر الحقائق التالية؟ (أ) يتأين ثلاثي فنيل كلورو الميتان كلياً في بعض المذيبات (مثل SO_2 السائل)، (ب) يذوب ثلاثي فنيل الميتانول، $(C_6H_5)_3COH$، في H_2SO_4 المركز، معطياً محلولاً ذا لون أصفر له الشدة اللونية ذاتها التي لمحاليل ثلاثي فنيل كلورو الميتان. (ملاحظة: هذا اللون الأصفر يختلف عن لون محاليل ثلاثي فنيل المتيل).

مسألة 11.16 هل يمكن، في ضوء المسألة 10.16، اقتراح سبب ممكن، فضلاً عن الإعاقة الفراغية، لتوقف تفاعل CCl_4 مع البنزين عند ثلاثي فنيل كلورو الميتان؟ (انظر الفقرتين 7.16 – 8.16).

مسألة 12.16 اقترح تفسيراً لتسلسل الحموضة التالي:

ثلاثي فنيل الميتان > ثنائي فنيل الميتان > التولوين > نظامي البنتان

18.16 الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز البنزيلية

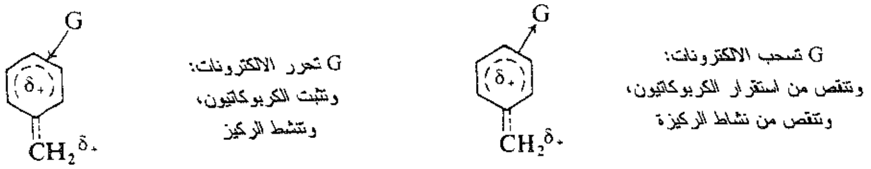
Nucleophilic substitution in benzylic substrates

كيف تسلك الركائز البنزيلية في الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي؟

لنبدأ بالاستبدال من النمط S_N1 الذي تعتمد فيه سرعة التفاعل على سرعة تشكل الكربوكاتيون. وعلى الرغم من أن هذا الكاتيون هو أساساً أولي فإن كاتيون البنزيل يتميز باستقرار يساوي تقريباً استقرار الكاتيون الثانوي. فإذا كان ما نجريه من موازاة بين استقرار الكربوكاتيونات وسرعة تشكلها قابلاً للتطبيق هنا، فسوف نتوقع أن تكون سرعة تشكل كاتيونات البنزيل مساوية تقريباً سرعة تشكل الكاتيونات الثانوية، وهي بالفعل كذلك. تخضع ركائز البنزيل لتفاعلات S_N1 بالسرعة نفسها تقريباً التي تخضع لها الركائز الثانوية.

يمكن تحضير العديد من الركائز البنزيلية المختلفة، بإدخال متبادلات متنوعة إلى الحلقة العطرية. لا تملك المتبادلات في الموقع أورتو وبارا أي تأثير إعاقة فراغية في الكربون البنزيلي، ولكنها تستطيع تغيير التأثير

القطبي لزمرة الأريل في أي من الاتجـاهين وبدرجـات مختلفـة. ففـي الموقـع بـارا، علـى سـبيل المثـال، تعطـي الزمـرة $-OCH_3$ تحريراً الكترونياً قوياً، و الزمرة $-NO_2$ سحباً الكترونياً قوياً، بينما تعطي الزمرة $-CH_3$ تحريراً الكترونياً ضعيفاً، والزمرة $-X$ سحباً الكترونياً ضعيفاً. وكما هو متوقع يزيد التحرير الالكتروني من استقرار الكـاتيون البنزيلي، ويُنقص السحب الالكتروني استقراره. ويرافق هذه التغيرات في استقرار الكاتيون حدوث تغيرات مقابلة في السرعة التي تخضع فيها الركائز لتفاعل S_N1.



توازي تأثيرات هذه المتبادلات هنا تأثيراتها في الاستبدال الالكتروفيلي العطري (الفقرة 16.15)، ولسبب وجيه جداً، تتطور في كلا نوعي التفاعل شحنة موجبة في الحلقة العطريـة، ويستطيع المبـادل إمـا أن يشـتت الشـحنة أو يزيـد مـن شدتها، وبالتالي يزيد أو يقلل من استقرار الكربوكاتيون القادم.

مسألة 13.16 يتفاعل بروميد البنزيل مع H_2O في محلول حمض الفورميك معطياً الكحول البنزيلي، تكون السرعة مستقلة عن تركيز الماء $[H_2O]$. يتفاعل بارا متيل بروميد البـنزيل فـي الشـروط ذاتهـا أسـرع بــ 58 مـرة. ويتفـاعل بروميد البنزيل مع NaOEt في EtOH معطياً إتيـل الإيـتر. تعتمـد السـرعة علـى تركـيز كـل مـن $[RBr]$ و $[OEt^-]$. يتفاعل بارا متيل بروميد البنزيل في الشروط ذاتها أسرع بـ 1.5 مرة. فسر بالتفصيل هذه الملاحظات؟

مسألة 14.16 رتب الكحولات في كل مجموعة وفقاً لتفاعليتها مع HBr المائي.

(أ) 1–فنيل–1–البروبانول، 3–فنيل–1–البروبانول، 1–فنيل–2–البروبانول.

(ب) الكحول البنزيلي، بارا سيانو الكحول البنزيلي، بارا هيدروكسي الكحول البنزيلي

(جـ) الكحول البنزيلي، ثنائي فنيل الميتانول، ثلاثي فنيل الميتانول.

تتعلق سرعة تفاعل من النمط S_N2، كما رأينا (الفقرة 14.5)، بشكل رئيسي بعوامل فراغية.تتمتع ركائز البنزيل هنـا، إلى حد ما، بالميزات ذاتها التي تتمتع بها ركيزة الألليل فهي رئيسة، وتقدم القليل نسبياً من الإعاقة الفراغية ضد الهجوم النوكليوفيلي، فتخضع بذلك لتفاعل S_N2 بنفس السرعة تقريباً التي تخضع بها الركائز الأولية.

تملك المتبادلات على الكربون –α في الركائز البنزيلية نوعاً من التأثيرات المتوقعة، إذ تزيد زمر الفنيل الإضافية مـن استقرار الكاتيون، وتسرع تشكله وفق S_N1، وتزيد، في الوقت ذاتـه، الإعاقة الفراغيـة للهجـوم النوكليوفيلـي وتبطـئ S_N2. إن النتيجة مألوفة (الفقرة 23.5) وهي: النزوع نحو انزياح في الآلية من ثنائي الجزيء إلى أحـادي الجـزيء عنـد ازدياد التفرع.

$$RX = \overset{\xleftarrow{\text{ازدياد } S_N2}}{C_6H_5CH_2X \quad (C_6H_5)_2CHX \quad (C_6H_5)_3CX}_{\xrightarrow[\text{ازدياد } S_N1]{}}$$

S_N2
مقابل
S_N1

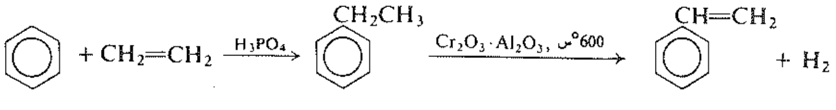
المسألة 15.16 تنبأ بترتيب التفاعلية لمجموعة من الركائز $C_6H_5CH_2Cl$، $C_6H_5CHClCH_3$، $C_6H_5CCl(CH_3)_2$:
(أ) بوساطة S_N1، (ب) بوساطة S_N2.

19.16 تحضير ألكنيلات البنزين. الترافق مع الحلقة

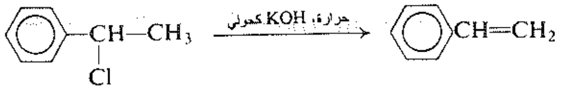
Preparation of alkenylbenzenes. Conjugation with the ring

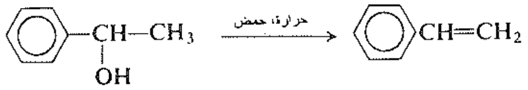
في تحضير الألكنات البسيطة، أي، عن طريق الحذف 1،2 (الفقرة 12.8). قد يؤثر وجود الحلقة العطرية في الجزيء على توجيه الحذف وسهولة حدوثه.

يتضمن الحذف على مستوى صناعي، نزع الهيدروجين dehydrogenation. يحضر الستايرين، على سبيل المثال، الذي هو من أهم هذه المركبات، بل قد يكون أهم هذه المركبات العطرية المصطنعة بتسخين إتيل البنزين إلى الدرجة 600°س تقريباً بوجود حفاز. يحضر إتيل البنزين، بدوره، بتفاعل فريدل ـ كرافت لاثنين من المركبات الهيدروكربونية البسيطة، البنزين والإيتيلين.

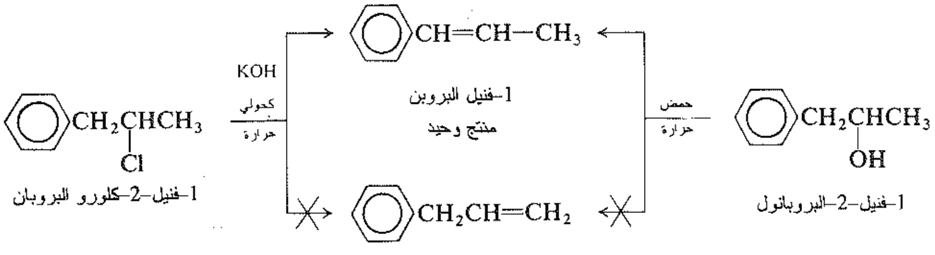


أما في المختبر من الناحية الثانية، فتستعمل، على الأرجح، طرائق مثل نزع هالوجين الهيدروجين أو نزع الماء :

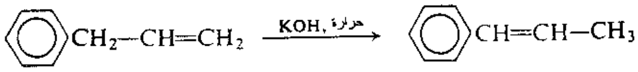




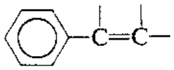
يمكن أن يعطي نزع هالوجين الهيدروجين من 1-فنيل-2-كلورو البروبان، أو نزع الماء من 1-فنيل-2-البروبانول منتجين هما: 1-فنيل البروبن أو 3-فنيل البروبن. لا ينتج في الواقع، سوى المركب الأول من هذين المنتجين. لقد رأينا سابقاً (الفقرات 20.8 و 26.8 و 22.11) أنه عندما تتشكل الألكنات المتماكبة بتفاعل حذف كهذا، يكون المنتج المفضل بشكل عام الألكن الأكثر استقراراً. وهذا ما يحدث هنا أيضاً.



إذ أن ازدياد استقرار المركب 1-فنيل البروبن عن مماكبه تبينه حقيقة أن 3-فنيل البروبن يتحول بسرعة إلى 1-فنيل البروبن عند معالجته بقلوي ساخن.



يقال عن رابطة مزدوجة تفصلها عن حلقة بنزينية رابطة أحادية واحدة أنها مترافقة مع الحلقة. يمنح مثل هذا الترافق الجزيء استقراراً غير اعتيادي.



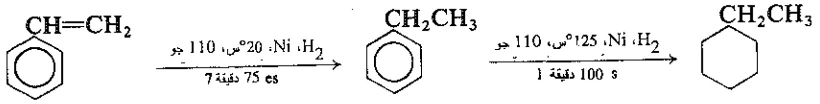
يظهر هذا الاستقرار في ازدياد سرعة التشكل التي تؤثر ليس في توجيه تسارع الحذف فحسب، بل أيضاً في السهولة التي يحدث بها الحذف.

مسألة 16.16 فسر استقرار الألكنات، الستايرين مثلاً، اعتماداً على: (أ) عدم توضع الكترونات π، مبيناً كلاً من البنيتين الطنينيتين وتراكب المدار، و(ب) التغير في التهجين.

مسألة 7.16 إذا أخذنا بالحسبان طبيعة الكاشف، هل يمكن اقتراح آلية ممكنة لتحويل 3-فنيل البروبن إلى 1-فنيل البروبن الموصوف أعلاه؟

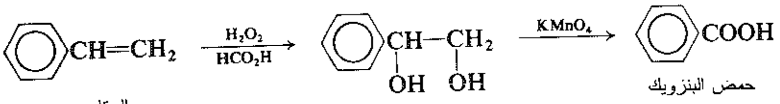
20.16 تفاعلات ألكنيلات البنزين Reactions of alkenylbenzenes

تخضع ألكنيلات البنزين كما هو متوقع لمجموعتين من التفاعلات: الاستبدال في الحلقة، والإضافة إلى الرابطة المزدوجة في السلسلة الجانبية. نظراً لأن كلاً من الحلقة والرابطة المزدوجة هي مصادر جيدة للالكترونات، فيمكن أن يتنافس هذان الموقعان على بعض الكواشف الالكتروفيلية، وليس من المستغرب أن تبدي الرابطة المزدوجة بشكل عام تفاعلية أعلى من حلقة البنزين المستقرة طنينياً. ينصب اهتمامنا الرئيس في هذه التفاعلات على الطريقة التي تؤثر فيها الحلقة العطرية في تفاعلات الرابطة المزدوجة.

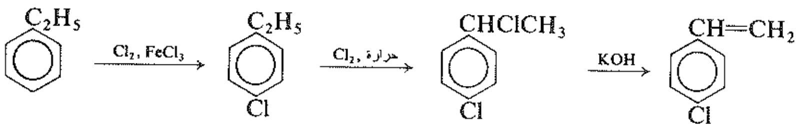


بالرغم من إمكانية هدرجة كل من الحلقة البنزينية والرابطة المزدوجة كربون-كربون حفزياً، إلا أن الشروط اللازمة لهدرجة الرابطة المزدوجة أكثر اعتدالاً، إذ يمكن هدرجة السلسلة الجانبية بسهولة تامة باختيار شروط مناسبة دون المساس بالحلقة العطرية.

تعطي الأكسدة المعتدلة للرابطة المزدوجة مركب 1،2-ثنائي الكحول، وتؤدي الأكسدة الأشد عنفاً إلى تشطر الرابطة المزدوجة كربون-كربون معطية بشكل عام حمضاً كربوكسيلياً ترتبط فيه الزمرة COOH- مباشرة بالحلقة.



يتفاعل كل من الرابطة المزدوجة والحلقة مع الهالوجينات وفق آليات لامتجانسة لها الخطوة الأولى ذاتها: هجوم على السحابة π بوساطة هالوجين مشحون إيجاباً. يُستهلك الهالوجين أولاً من قبل الرابطة المزدوجة، ولا يحدث الاستبدال على الحلقة إلا بعد الإشباع الكامل للسلسلة الجانبية. ينبغي، إذاً، تحضير ألكنيلات البنزين المهلجنة الحلقة، بتوليد الرابطة المزدوجة بعد أن يكون الهالوجين موجوداً على الحلقة. مثال:



p-كلورو الستايرين

وتخضع بطريقة مشابهة ألكنيلات البنزين لتفاعلات الإضافة الأخرى المميزة للرابطة المزدوجة كربون ــ كربون. لندرس مرة أخرى تفاعلات ألكنيلات البنزين المترافقة، والطريقة التي تؤثر فيها الحلقة في التوجيه والتفاعلية.

21.16 الإضافة إلى ألكنيلات البنزين المترافقة Addition to conjugated alkenylbenzenes

تعطي إضافة كاشف غير متناظر إلى رابطة مزدوجة كربون ــ كربون منتجين مختلفين، أو بتعبير آخر يمكن أن تحدث هذه الإضافة وفق أحد توجيهين مختلفين. ترتبط الحلقة العطرية، في ألكنيلات البنزين المترافقة، بواحدة من ذرات كربون الرابطة المزدوجة، وتعين بذلك كيف سيكون التوجيه.

يمكن توضيح هذا التأثير جيداً بمثال واحد هو، إضافة HBr إلى 1-فنيل البروبن. يرتبط البروم بغياب البيروكسيدات بالكربون المحاور للحلقة، وبحضور البيروكسيدات، يرتبط البروم بالكربون الذي كان قد أزيل من الحلقة. تتشكل المنتجات، استناداً إلى الآليات المقترحة لهذين التفاعلين، كالتالي:

$$C_6H_5CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{HBr} C_6H_5\underset{\oplus}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow{Br^-} C_6H_5\underset{\mid\atop Br}{C}HCH_2CH_3$$ بغياب البيروكسيدات

كاتيون بنزيل

$$C_6H_5CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br^\cdot} C_6H_5\dot{C}H\underset{\mid\atop Br}{C}HCH_3 \xrightarrow{HBr} C_6H_5CH_2\underset{\mid\atop Br}{C}HCH_3$$ بحضور البيروكسيدات

جذر بنزيل حر

تسير الخطوة الأولى لكل من هذين التفاعلين وفق الطريقة التي تعطي كاتيون البنزيل أو جذر البنزيل الحر أكثر من الطريقة التي تعطي الكاتيون الثانوي البديل أو الجذر الحر الثانوي البديل. نرى، مرة أخرى، أن خطوة الإضافة الأولى تحدث وفق الطريقة التي تعطي الجسيم الأكثر استقراراً، كربوكاتيوناً كان أم جذراً حراً. ويعين العامل الأساسي ذاته (وهو الترافق مع الحلقة العطرية، الذي يعني التوجيه في تشكل ألكنيلات البنزين) هنا أيضاً التوجيه في تفاعلات ألكنيلات البنزين.

استناداً إلى الاستقرار الأكبر للجسيم البنزيني المتشكل، يتوقع أن تحدث الإضافة إلى ألكنيل البنزين المترافق بسرعة أكبر من الإضافة إلى الألكن البسيط.

لقد رأينا (الفقرة 19.16)، من ناحية أخرى، أن ألكنيلات البنزين المترافقة أكثر استقراراً من الألكنات البسيطة. واستناداً إلى هذه القاعدة وحدها، يتوقع أن تحدث الإضافة إلى ألكنيلات البنزين المترافقة ببطء أكبر من الألكنات البسيطة.

تتعلق السرعتان النسبيتان لهذين التفاعلين بشكل رئيس بقيم E_{act}. يخفض استقرار جسيم البنزين الابتدائي بالطنين مستوى طاقة الحالة الانتقالية، ويخفض الألكن طاقة المادة المتفاعلة.يتعلق كون التفاعل أسرع أو أبطأ مما هو في حالة الألكنات البسيطة بمن هي أكثر استقراراً: المادة المتفاعلة أم الحالة الانتقالية.

والحقيقة هي أن ألكنيلات البنزين المترافقة تفوق في تفاعليتها الألكنات البسيطة في كل من الإضافة الأيونية والإضافة الجذرية الحرة. يعدّ هنا ـ كما هو الحال في أكثر الحالات التي من هذا النوع ـ استقرار الحالة الانتقالية بالطنين المؤدي إلى كربوكاتيون أو جذر حر أكثر أهمية من استقرار المادة المتفاعلة بالطنين. ومن ناحية ثانية علينا أن ندرك، أن هذا الأمر ليس دائماً صحيحاً.

مسألة 18.16 ارسم مخططاً للطاقة الكامنة تلخص فيه ما عولج في هذه الفقرة؟

مسألة 19.16 اقترح سبباً واحداً تبين فيه لماذا لا يتفاعل رباعي الإيتيلين مع البروم في رباعي كلوريد الكربون.

22.16 ألكينيلات البنزين Alkynylbenzenes

إن تحضير وخواص ألكينيلات البنزين هي كما يمكن أن نستخلصه من معرفتنا بالبنزين والألكينات.

مسألة 20.16 لخص جميع الخطوات المتضمنة في تحويل: (أ) إتيل البنزين إلى فنيل الاسيتيلين، (ب) مفروق-1-فنيل البروبن إلى مقرون-1-فنيل البروبن.

23.16 تحليل الأرينات Analysis of arenes

تتميز الهيدروكربونات العطرية ذات السلسلة الجانبية المشبعة عن الألكنات بعجزها عن إزالة لون البروم في رباعي كلوريد الكربون (دون تحرير بروميد الهيدروجين) وبعجزها عن إزالة لون محاليل البرمنغنات المتعادلة والممددة والباردة. (يحتاج أكسدة السلاسل الجانبية إلى شروط أكثر قساوة، انظر الفقرة 11.16).

وهي تُميَز عن الألكانات بالجاهزية التي تتسلفن بها –وبالتالي الذوبان– بحمض الكبريت المدخن البارد (الفقرة 4.15).

وتتميز عن الكحولات والمركبات الأخرى المحتوية على الأكسجين بعجزها عن الذوبان المباشر في حمض الكبريت الممدد، وعن الكحولات الأولية والثانوية بعجزها عن إعطاء اختبار موجب مع أنهدريد الكروميك (الفقرة 22.6).

تعطي ألكيلات البنزين، بمعالجتها بالكلوروفورم وكلوريد الألمنيوم، ألواناً تتراوح بين البرتقالي إلى الأحمر. تنسب هذه الألوان إلى كاتيونات ثلاثي أريل المتيل، Ar_3C^+، التي تنتج على الأرجح من تفاعل فريدل ـ كرافت المتبوع بانتقال أيون هيدريد (الفقرة 22.5).

$$ArH \xrightarrow{CHCl_3,\ AlCl_3} ArCHCl_2 \xrightarrow{ArH,\ AlCl_3} Ar_2CHCl \xrightarrow{ArH,\ AlCl_3} Ar_3CH$$

$$Ar_2CHCl \xrightarrow{AlCl_3} Ar_2CH^+AlCl_4^-$$

$$Ar_2CH^+AlCl_4^- + Ar_3CH \longrightarrow Ar_2CH_2 + \underset{\text{لون برتقالي إلى أحمر}}{Ar_3C^+AlCl_4^-}$$

يحصل هذا الاختبار أيضاً بوساطة أي مركب عطري يمكن أن يقوم بتفاعل فريدل-كرافت، منتجاً لوناً مميزاً للمنظومة العطرية المختبرة: برتقالي إلى أحمر لمركبات هالو البنزين وأزرق للنفتالين، وأرجواني للفينانترين وأخضر للإنتراسين (الفقرة 12.14).

مسألة 21.16 صف اختبارات كيميائية بسيطة إن وجدت للتمييز بين: (أ) نظامي بروبيل البنزين وأورتو كلورو التولوين، (ب) البنزين والتولوين، (جـ) ميتا كلورو التولوين و ميتا ثنائي كلورو البنزين، (د) برومو البنزين وبرومو حلقي الهكسان (هـ) برومو البنزين و3-برومو-1-الهكسن، (و) إتيل البنزين والكحول البنزيلي ($C_6H_5CH_2OH$). اشرح تماماً ما ستقوم به وما ستراه.

يتضح عدد السلاسل الجانبية وتوجيهها في ألكيل البنزين بنوع الحمض الكربوكسيلي الذي ينتج عن الأكسدة الشديدة. (الفقرة 11.16)

مسألة 22.16 يعتقد، استناداً إلى الاختبارات المميزة والخواص الفيزيائية، أن مركباً مجهولاً نقطة غليانه 182°س إما أن يكون ميتا ثنائي متيل البنزين أو نظامي بوتيل البنزين. كيف يمكنك أن تفرق هذين الاحتمالين الواحد عن الآخر؟

تقوم المركبات الهيدروكربونية العطرية ذات السلاسل الجانبية غير المشبعة بالتفاعلات المميزة للحلقات العطرية وللرابطة المزدوجة أو للرابطة الثلاثية كربون-كربون.

مسألة 23.16 تنبأ باستجابة ألليل البنزين تجاه كواشف الاختبار التالية: (أ) حمض الكبريت الممدد والبارد، (ب) Br_2 في CCl_4، (جـ) البرمنغنات المعتدلة والممددة والباردة، (د) $CHCl_3$ و $AlCl_3$، (هـ) CrO_3 و H_2SO_4.

مسألة 24.16 صف اختبارات بسيطة، إن وجدت، للتمييز بين: (أ) الستايرين وإتيل البنزين، (ب) الستايرين وفنيل الأسيتيلين، (جـ) ألليل البنزين و1-النونن، (د) ألليل البنزين والكحول الألليلي ($CH_2{=}CH{-}CH_2OH$). اشرح تماماً ما ستقوم به وما ستراه.

مسألة 25.16 ضع جدولاً يظهر استجابة كل نوع من المركبات التي درسناها حتى الآن تجاه الكواشف التالية: (أ) H_2SO_4 المركّز البارد، (ب) $KMnO_4$ المعتدل الممدد البارد، (جـ) Br_2 في CCl_4، (د) CrO_3 في H_2SO_4، (هـ) H_2SO_4 المدخن البارد، (و) $CHCl_3$ و$AlCl_3$، (ز) معدن الصوديوم.

سوف يناقش تحليل الأرينات بالطرق الطيفية في الفصل 17، لاسيما في الفقرتين 5.17 و 20.17.

مسائل

1. ارسم بنية المركبات التالية:

(أ) ميتا الزيلين

(ب) الميستيلين

(جـ) أورتو إتيل التولوين

(د) *p*-ثنائي-ثالثي-بوتيل البنزين

(هـ) حلقي هكسيل البنزين

(و) 3-فنيل البنتان

(ز) إيزوبروبيل البنزين (الكيومين)

(ح) (Z)-1،2-ثنائي فنيل الإيثن

(ط) 1،4-ثنائي فنيل-1،3-البوتاديئن
(ي) بارا ثنائي بنزيل البنزين
(ك) ميتا برومو الستايرين
(ل) ثنائي فنيل الأسيتيلين

2. أوجز جميع خطوات اصطناع إتيل البنزين انطلاقاً من كل من المركبات التالية، باستعمال أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية لازمة.

(أ) البنزين
(ب) الستايرين
(جـ) فنيل الأسيتيلين
(د) α-فنيل إتيل الكحول
(هـ) β-فنيل إتيل الكحول
(و) 1-كلورو-1-فنيل الإيتان
(ز) 2-كلورو-1-فنيل الإيتان
(ح) بارا برومو إتيل البنزين
(ط) الأسيتوفينون ($C_6H_5C(=O)CH_3$)

3. اذكر بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة (إن وجدت) التي يُحصل عليها من تفاعل نظامي بروبيل البنزين مع كل مما يلي. أشر، عندما تتوقع أكثر من منتج واحد، إلى المنتج الغالب.

(أ) H_2، Ni، درجة حرارة الغرفة، ضغط منخفض
(ب) H_2، Ni، 200°س، 100 جو
(جـ) $KMnO_4$ ممدد بارد
(د) $KMnO_4$ ساخن
(هـ) $K_2Cr_2O_7$، H_2SO_4، حرارة
(و) NaOH مائي غالي
(ز) HCl مائي غالي
(ح) HNO_3، H_2SO_4
(ط) H_2SO_4، SO_3
(ي) Cl_2، Fe
(ك) Br_2، Fe
(ل) I_2، Fe
(م) Br_2، حرارة، ضوء
(ن) CH_3Cl، $AlCl_3$، 0°س
(س) $C_6H_5CH_2Cl$، $AlCl_3$، 0°س
(ع) $C_6H_5CH_2Cl$، $AlCl_3$، 80°س
(ف) إيزو البوتيلين، HF
(ص) الكحول ثالثي البوتيل، H_2SO_4
(ق) حلقي الهكسن، HF

4. اذكر بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة (إن وجدت) من تفاعل مفروق-1-فنيل-1-البروبن مع:

(أ) H_2، Ni، درجة حرارة الغرفة، ضغط منخفض
(ب) H_2، Ni ، 200°س، 100 جو
(جـ) Br_2 في CCl_4
(د) زيادة من Br_2، Fe
(هـ) HCl
(و) HBr
(ز) HBr (بيروكسيد)
(ح) H_2SO_4 مركز بارد
(ط) Br_2، H_2O
(ي) $KMnO_4$ ممدد بارد
(ك) $KMnO_4$ ساخن
(ل) HCO_2OH
(م) O_3، ثم Zn/H_2O
(ن) Br_2، 300°س
(س) $CHBr_3$، *t*-BuOK
(ع) منتج (جـ)، KOH كحولي

5. اذكر بنى وأسماء المنتجات العضوية المتوقعة في كل من التفاعلات التالية:

(أ) بنزين + حلقي الهكسن + HF

(ب) فنيل الأسيتيلين + $AgNO_3$ كحولي

(جـ) ميتا نترو كلوريد البنزيل + $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 + حرارة

(د) ألليل البنزين + HCl

(هـ) بارا كلورو التولوين + $KMnO_4$ ساخن

(و) الأوجينول eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$)، 2–ميتوكسي –4–ألليل الفينول) + KOH ساخن ← إيزو الأوجينول ($C_{10}H_{12}O_2$)

(ز) كلوريد البنزيل + Mg + إيتر جاف

(ح) المنتج من (ز) + D_2O

(ط) بارا الزيلين + Br_2 + Fe

(ي) 1–فنيل–1،3–البوتاديئن + 1 مول H_2 + Ni، 2 جو، 30°س

(ك) مفروق–1،2–ثنائي فنيل الإيتن + O_3، ثم Zn/H_2O

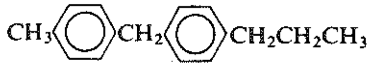
(ل) 1،3–ثنائي فنيل البروبين + H2، Pd ← $C_{15}H_{14}$

(م) 1،3–ثنائي فنيل البروبين + Li، NH_3 سائل ← $C_{15}H_{14}$

(ن) HBr + p-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHC_6H_5$

6. رقم كل مجموعة من الهيدروجينات في كل من المركبات التالية حسب تسلسل سهولة نزعها المتوقعة بوساطة ذرات البروم. استعمل (1) لأكثرها تفاعلية، (2) للمجموعة التي تليها، إلخ.

(أ) 1–فنيل–2–الهكسن

(ب) 

(جـ) 1،2،4–ثلاثي متيل البنزين (إرشاد: انظر المسألة 7.16)

(د) ما هو المنتج المتوقع أو المنتجات أحادية البرومة النهائية التي يعطيها نزع كل نوع من الهيدروجين في (أ).

7. اذكر بنى وأسماء المنتجات المتوقعة من نزع هالوجين الهيدروجين من كل مما يلي. في حال تشكل أكثر من منتج واحد، أشر إلى المنتج الرئيس.

(أ) 1–كلورو–1–فنيل البوتان

(ب) 1–كلورو–2–فنيل البوتان

(جـ) 2–كلورو–2–فنيل البوتان

(د) 2–كلورو–1–فنيل البوتان

(هـ) 3–كلورو–2–فنيل البوتان

8. أجب على المسألة 7 من أجل تفاعل نزع الماء من الكحول الموافق لكل من الهاليدات المعطاة. (إرشاد: لا تنس الفقرة 22.5).

9. رتب ما يلي حسب تسلسل سهولة نزع الماء:

(أ) الكحولات في المسألة 8

(ب) $(C_6H_5)_2C(OH)CH_3, C_6H_5CHOHCH_3, C_6H_5CH_2CH_2OH$

(جـ) α–فنيل الكحول الإتيلي، α–(بارا بروموفنيل) الكحول الإتيلي، α–(بارا توليل) الكحول الإتيلي.

10. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه التفاعل المبين

(أ) إضافة HCl: الستايرين، بارا كلورو الستايرين، بارا متيل الستايرين

(ب) نزع الماء: α–فنيل الكحول الإتيلي، α–(بارا نتروفنيل) الكحول الإتيلي، α–(بارا أمينوفنيل) الكحول الإتيلي

(جـ) حلحلة S_N1: كلوريد البنزيل، بارا كلورو كلوريد البنزيل، بارا ميتوكسي كلوريد البنزيل، بارا متيل كلوريد البنزيل، بارا نترو كلوريد البنزيل

(د) حلحلة S_N1: بروميد البنزيل، α–فنيل بروميد الإتيل، β–فنيل بروميد الإتيل

(هـ) حذف بوساطة KOH (كحولي): 1–فنيل–2–برومو البروبان، 1–فنيل–3–برومو البروبان

11. (أ) ارسم بنى جميع المنتجات الممكنة من إضافة مول واحد من Br_2 إلى 1–فنيل–1،3–البوتاديئن.

(ب) أي هذه المنتجات ينسجم مع تشكل المركب المتوسط من الكربوكاتيون الأكثر استقراراً؟

(جـ) في الواقع، ينتج فقط 1–فنيل–3،4–ثنائي برومو–1–البوتن. ما هو التفسير الأرجح لهذه الحقيقة؟

12. (أ) تبلغ حرارة هدرجة المماكبين الفراغيين للستلبين (1،2–ثنائي فنيل الإيتن): مقرون 26.3 كيلو حريرة، مفروق 20.6 كيلو حريرة. أي المماكبين أكثر استقراراً؟ (ب) يتحول مقرون ـ الستلبين إلى مفروق ـ الستلبين (لكن العكس غير ممكن) إما (1) بفعل كمية قليلة جداً من Br_2 في الضوء، أو (2) بفعل كمية صغيرة من HBr (وليس HCl) بوجود البيروكسيدات. ما هو العميل الذي يمكن أن يسبب هذا التحويل؟ هل يمكنك اقتراح طريق يسير وفقه هذا التحويل؟ (جـ) لماذا لا يتحول مفروق ـ الستلبين إلى مقرون ـ الستلبين؟

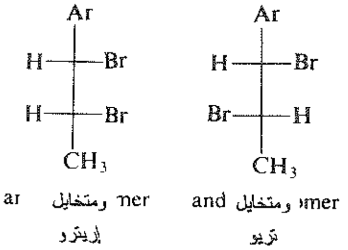
13. يخفض مول واحد من ثلاثي فنيل الميتانول نقطة تجمد 1000 غ من حمض الكبريت 100% ضعفي المقدار الذي يخفضه مول واحد من الميتانول. فسر ذلك.

14. ينتج، عند تشعيع مزيج من التولوين و $CBrCl_3$ بضوء بنفسجي، غالباً كميات متساوية المولات من بروميد البنزيل و $CHCl_3$. (أ) بيّن بالتفصيل جميع خطوات الآلية المقترحة لهذا التفاعل. (ب) ينتج أيضاً بكميات صغيرة، HBr و C_2Cl_6، تبلغ نسبة $CHCl_3$ إلى HBr 1:20. كيف تفسر تشكل HBr؟ وتشكل C_2Cl_6؟ ماذا تعلمك، بخاصة، النسبة 1:20 عن التفاعل؟

15. لوحظ في تحليل منتج تفاعل البنزين مع 1–دوديكن المحفز بـ HF، الذي ذكر سابقاً أنه 2–فنيل الدوديكان النقي، بوساطة الكروماتوغرافيا الغازية، وجود خمس ذروات متباعدة بانتظام ولها تقريباً الحجم ذاته، مما يدل على وجود خمسة مركبات، ذات بنى متقاربة على الأرجح. ما هي المركبات الخمسة الأكثر احتمالاً التي تشكل هذا المزيج، وكيف أمكنك استنتاج تشكلها؟

16. يعطي مقرون–1–فنيل–1–البروبن، عند إضافة البروم، مزيجاً من 17% إريترو ثنائي بروميد و 83% تريو ويعطي

مفروق-1-فنيل-1-البروبن 88% إريترو و 12% تريو ويعطي مفروق-1-(بارا ميتوكسي فنيل) البروبن 63% إريترو و 37% تريو. كيف تقارن هذه النتائج مع تلك التي حُصل عليها من 2-البوتن (الفقرة 2.10)؟ اقترح تفسيراً ممكناً لهذا الفرق. وما هو تأثير زمرة بارا ميتوكسي، وكيف يمكن تفسير ذلك؟



17. تنتج مركبات الزيلين الثلاثة على شكل مزيج من تقطير قطران الفحم، يكون الفصل بالتقطير صعباً بسبب تقارب نقاط غليانها (انظر الجدول 1.16)، ولذلك استعملت لهذا الغرض طرق كيميائية متنوعة. اذكر أي مماكب يتوقع أن يتفاعل بشكل مفضل ولماذا وذلك في كل حالة من الحالات المذكورة أدناه:

(أ) طريقة قديمة: معالجة المزيج في درجة حرارة الغرفة بحمض الكبريت 80%.

(ب) طريقة قديمة أخرى: سلفنة الزيلينات الثلاثة، ومن ثم معالجة حموض السلفونيك بحمض مائي ممدد.

(جـ) طريقة شائعة: استخلاص مماكب واحد في طبقة BF_3/HF.

(د) طريقة مقترحة:

$$C_6H_5C(CH_3)_2^{-}Na^{+} + \text{الزيلينات} \rightleftharpoons C_6H_5CH(CH_3)_2 + A + \text{مركبان من الزيلينات}$$

(إرشاد للقسم (د): انظر الفقرات 11.12 و 20.5 و 16.15).

18. لخص كل الخطوات المتضمنة في اصطناع مخبري ممكن لكل من المركبات التالية انطلاقاً من البنزين و/أو التولوين، باستعمال أي كواشف أليفاتية أو لاعضوية ضرورية. اتبع التعليمات الواردة في نهاية مسائل الفصل 6. افترض إمكانية فصل مماكب بارا نقي من مزيج أورتو وبارا.

(أ) إتيل البنزين
(ب) الستايرين
(جـ) فنيل الأسيتيلين
(د) إيزوبروبيل البنزين
(هـ) 2-فنيل البروبن
(و) 3-فنيل البروبن (ألليل البنزين)
(ز) 1-فنيل البروبين (طريقتان)
(ح) (E)-1-فنيل البروبن
(ط) (Z)-1-فنيل البروبن
(ي) بارا ثالثي بوتيل التولوين
(ك) بارا نترو الستايرين
(ل) بارا برومو بروميد البنزيل
(م) بارا نترو بروميد البنزال
(س) حمض بارا برومو البنزوئيك
(ع) حمض ميتا برومو البنزوئيك
(ف) 1،2-ثنائي فنيل الإيتان
(ص) بارا نترو ثنائي فنيل الميتان (p-$O_2NC_6H_4CH_2C_6H_5$)

19. صف طرقاً كيميائية (ليس بالضرورة اختبارات بسيطة) تمكنك من التمييز بين المركبات في كل مجموعة من المجموعات التالية: (مثال: استعمل الجدول 1.19)

(أ) 1–فنيل البروبن، 2–فنيل البروبن، 3–فنيل البروبن، (ألليل البنزين).

(ب) كل ألكيلات البنزين ذات الصيغة C_9H_{12}.

(جـ) ميتا كلورو التولوين وكلوريد البنزيل.

(د) بارا ثنائي فينيل البنزين (p-$C_6H_4(CH{=}CH_2)_2$) و 1–فنيل–1،3–البوتاديئن.

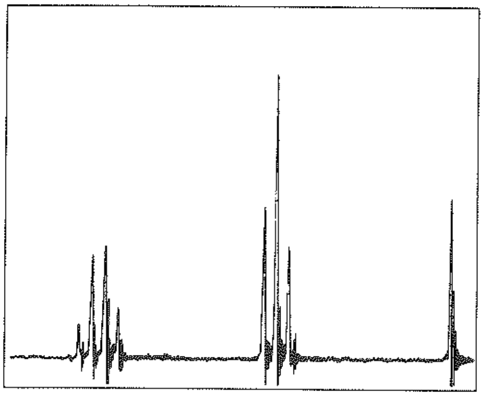
(هـ) $C_6H_5CHClCH_3$ و p–$CH_3C_6H_4CH_2Cl$ و p–$ClC_6H_4C_2H_5$.

20. مركب مجهول يعتقد أنه أحد المركبات التالية. اشرح طريقة السعي لاكتشاف أي الاحتمالات تمثل في الواقع المركب المجهول. يمكن استعمال اختبارات كيميائية بسيطة، وعند الضرورة، يمكن استعمال طرق كيميائية أكثر تفصيلاً مثل الهدرجة الكمية، والتشطر، ...إلخ. (استعمل عند الحاجة الجدول 1.19).

	نقطة الغليان °س		نقطة الغليان °س
برومو البنزين	156	بارا كلورو التولوين	162
3–فنيل البروبن	157	أورتو إتيل التولوين	162
ميتا إتيل التولوين	158	بارا إتيل التولوين	163
نظامي بروبيل البنزين	159	الميستيلين	165
أورتو كلورو التولوين	159	2–فنيل البروبن	165
ميتا كلورو التولوين	162		

21. شعع محلول 0.01 مول من ثالثي بوتيل البيروكسيد (المسألة 20 من مسائل نهاية الفصل 3) في زيادة من إتيل البنزين بضوء فوق بنفسجي عدة ساعات. بيّن تحليل المنتج باستعمال الكروماتوغرافيا الغازية وجود 0.02 مول تقريباً من الكحول ثالثي البوتيل. يترك تبخير الكحول وإتيل البنزين غير المتفاعل ثمالة صلبة فصلت بوساطة الكروماتوغرافيا إلى منتجين: (أ) (1 غ) و ب (1 غ). يملك كل من أ و ب صيغة اختبارية C_8H_9 ووزناً جزيئياً مقداره 210، كلاهما خامل تجاه محلول $KMnO_4$ الممدد والبارد وتجاه Br_2/CCl_4. نحصل على نتيجة مشابهة تماماً، باستبدال إيزوبروبيل البنزين بإتيل البنزين في التفاعل السابق، باستثناء أننا نحصل على مركب مفرد ج (2.2 غ) عوضاً عن أ و ب. يملك المركب ج الصيغة الاختبارية C_9H_{11}، ووزناً جزيئياً مقداره 238، وهو خامل تجاه محلول $KMnO_4$ الممدد والبارد وتجاه Br_2/CCl_4. ما هي البنى الأكثر احتمالاً لـ أ و ب و ج وما هي الآلية الأكثر احتمالاً التي تتشكل بموجبها هذه المركبات؟

22. لا تتجاوز طاقة تفارق الرابطة C–C المركزية في سداسي حلقي بروبيل الإيتان 45 كيلو حريرة/مول. ما هو العامل الثاني، إلى جانب التأثير الفراغي، الذي يسهم في إضعاف هذه الرابطة؟ (إرشاد: انظر الفقرة 9.13).



17

المطيافية والبنية Spectroscopy and Structure

1.17 تعيين البنية: الطرائق الطيفية Determination of structure: spectroscopic methods

لقد أوجزنا، قريباً من بداية دراستنا (الفقرة 33.3)، الخطوات العامة التي يتخذها الكيميائي العضوي عندما يواجه مركباً مجهولاً ويشرع في إيجاد جواب عن السؤال: ما هذا؟ وقد شاهدنا، بتفصيل كثير، بعض الطرائق التي تجري بها الخطوات المختلفة: البحث عن وجود ـــ أوغياب ـــ زمر وظيفية معينة: التدرك إلى مركبات أبسط: التحول إلى مشتقات، الاصطناع وفق مسار جلي.

لقد أحدث استخدام الآلات، منذ الحرب العالمية الثانية في كل من مراحل تعيين البنية ـــ من عزل وتنقية مادة مجهولة حتى مقارنتها النهائية بعينة موثوق بها ـ ثورة في الممارسة الكيميائية العضوية. فالآلات لا تساعد الكيميائي العضوي، فقط، على فعل ما يفعله بشكل أسرع بل الأهم من ذلك أنها تتيح له أن يفعل ما لم يكن فعله ممكناً أبداً من قبل: لتحليل مزائج معقدة من مركبات وثيقة الصلة ببعضها؛ وشرح بنية الجزيئات بتفصيل لم يكن متصوراً مطلقاً من قبل؛ وكشف وتعيين وقياس تركيز مركبات متوسطة قصيرة العمر كانت معرفة وجودها، حتىوقت قريب، ضرباً من الخيال.

ولقد تعرفنا، في دراستنا حتى الآن، على بعض ملامح حديقة الكيمياء العضوية؛ ولطالما لا نتجول بعيداً جداً عن المنزل فإننا نجد طريقنا بسهولة دون أن نخش الضياع. ونحن على استعداد الآن لأن نتعلم قليلاً كيف نفسر نوع المعلومات التي تعطيها أكثر الأشياء الجديدة التي سوف تصادفنا وأن نتعرف عليها بسهولة أكبر عندما نأخذها بالحسبان مرة ثانية. وتسمى الآلات التي تكون متعلقة مباشرة باهتمامنا الأولي (الوزن الجزيئي) مقاييس الطيف (السبيكترومترات) ـ أي آلات تقيس الطيف.

وسوف نهتم بنوعين فقط من الأطياف المختلفة تحت الأحمر (IR) والطنين النووي المغناطيسي (NMR البروتوني وCMR) فهما يعدان «حصان الشغل» للمختبر الكيميائي العضوي في هذه الأيام؛ ومن بين هذين النوعين سوف نقضي معظم وقتنا مع الطنين النووي المغناطيسي. كما ستتعرف باختصار شديد إلى ثلاثة أنواع أخرى من الأطياف: الكتلة

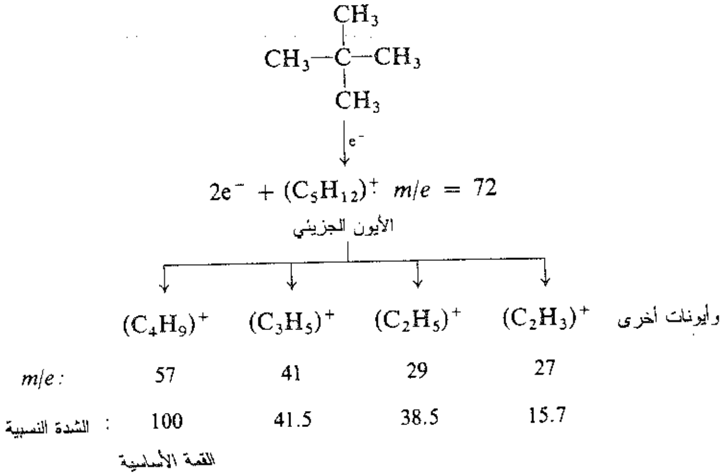
وفوق البنفسجي (UV) والطنين الالكتروني السبيني (ESR).

وينبغي، في هذا كله، أن نتذكر دائماً أن ما نتعلمه في هذه المرحلة يجب أن يكون شديد التبسيط، فثمة استثناءات عديدة للعموميات التي سنتعلمها؛ ويوجد العديد من الأشراك التي يمكن أن نقع بها. وتكون قدرتنا على تطبيق الطرائق الطيفية (السبيكتروسكوبية) لتعيين البنية العضوية محدودة بفهمنا للكيمياء العضوية ككل - وفي هذا نحن متبدئين طبعاً. ولكن طالما أننا متنبهين لأخطار المعرفة القليلة، وراغبين في الوقوع بالأخطاء والاستفادة منها فإنه لأمر ذو شأن بالنسبة لنا أن نصبح مبتدئين أيضاً في هذه المساحة من الكيمياء العضوية.

دعنا نلقي نظرة على طيف الكتلة أولاً، ومن ثم الأطياف الأخرى التي سنراها، بجميع أجزائها - على اختلاف طول الموجة - على أنها طيف مفرد لإشعاع الكترومغناطيسي.

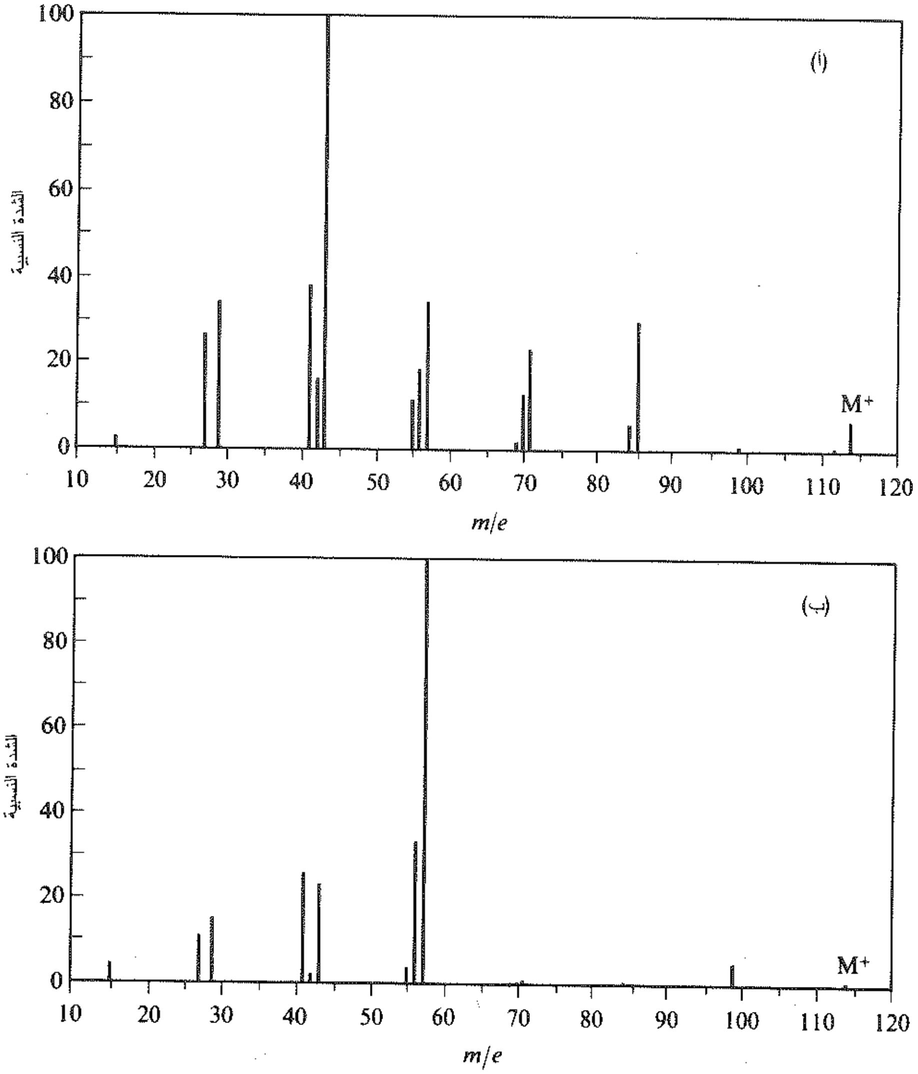
2.17 طيف الكتلة The mass spectrum

تقذف الجزيئات، في مطياف الكتلة، بحزمة عالية الطاقة من الالكترونات، فتتأين هذه الجزيئات وتتحطم إلى العديد من الشظايا التي يكون بعضها أيونات موجبة. ويمتلك كل أيون نسبة خاصة بين كتلته وشحنته أو قيمة *m/e*. ومن أجل معظم الجزيئات تكون الشحنة 1، ومن ثم فإن *m/e* هي ببساطة كتلة الأيون. فمن أجل نيو البنتان:



تحلل مجموعة الأيونات بطريقة تعطي إشارة من أجل كل قيمة لـ *m/e*: وتعكس شدة كل إشارة الوفرة النسبية للأيون الذي يصدر هذه الإشارة. وتدعى أضخم قمة بالقمة الأساسية؛ وتؤخذ شدتها على أنها 100 وتقاس شدات القمم الأخرى نسبة إليها. كما يدعى الرسم ــ أو حتى الجدول ــ المبين الشدات النسبية للإشارات عند قيم *m/e* المختلفة بطيف الكتلة ويكون مميزاً تمييزاً عالياً لمركب خاص. قارن، على سبيل المثال، طيفي المماكبين المبينين في الشكل 1.17. يمكن استخدام أطياف الكتلة بطريقين عامين: (أ) لبرهان هوية مركبين مختلفين و(ب) وللمساعدة في إشادة بنية مركب جديد.

يعتقد أن مركبين يكونان متماثلين من حقيقة أنهما يمتلكان خواصاً فيزيائية متماثلة: نقطة الانصهار ونقطة الغليان والكثافة وقرينة الانكسار، إلخ. وكلما كان عدد الخواص الفيزيائية المقاسة أكبر كان البرهان أقوى على أنهما متماثلان. لكن طيف كتلة واحد يكون بأهمية عشرات من الشظايا المختلفة، فإذا قسنا طيف الكتلة لمركب مجهول ووجد أنه مطابق لطيف مركب مقرر سابق معروف البنية فإننا نستطيع أن نجزم - بعيداً عن ظلال الشك - أن المركبين متماثلان.



الشكل 1.17 : طيفا الكتلة للألكانين المماكبين (أ) نظامي الأوكتان؛ (ب) 2،2،4-ثلاثي متيل البنتان

يساعد طيف الكتلة في إشادة بنية مركب جديد بطرق عديدة مختلفة: فهو يستطيع إعطاء الوزن الجزيئي: كما يستطيع إعطاء الصيغة الجزيئية ـ أو على الأقل يضيق الاحتمالات إلى بعض منها أو يستطيع أن يشير إلى وجود وحدات بنيوية معينة في الجزيء.

إذا أزيح الكترون من الجزيء الوالد تشكل الأيون الجزيئي M^+ (الأيون الوالد)، الذي تكون قيمة *m/e* له مساوية، طبعاً، إلى الوزن الجزيئي للمركب. وتكون قيمة M^+، وفي بعض الأحيان، هي القمة الأساسية وتعرف بسهولة: ولكنها قد لا تكون القمة الأساسية، في أغلب الأحيان ـ ويمكن أن تكون صغيرة جداً ـــ ويتطلب الأمر جهداً كبيراً لتحديد موقعها. ولكن عندما تحدد فإنها تعطي الوزن الجزيئي الأعظم دقة الذي يمكن الحصول عليه.

$$M + e^- \longrightarrow M^+ + 2e^-$$

الأيون الجزيئي (الأيون الوالد)

m/e = الوزن الجزيئي

قد تفكر بداية أن قمة M^+ تمثل قمة القيمة *m/e* الأعلى. الأمر ليـس كذلـك، فمعظـم العنـاصر تكـون موجـودة فـي الطبيعية على شكل نظائر مختلفة؛ فالأخف يكون، على وجه العموم، أكثر وفرة والأثقل يكون موجـوداً بحـدود أدنـى. ويبين الجدول 1.17 الوفرات النسبية لنظائر ثقيلة مختلفة.

الجدول 1.17 : وفرة بعض النظائر الثقيلة

النظير الثقيل	الوفرة بالنسبة للنظيرذي الوزن الذري الأخفض
^{2}H	%0.015
^{13}C	%1.11
^{15}N	%0.37
^{18}O	%0.20
^{33}S	%0.78
^{34}S	%4.4
^{37}Cl	%32.5
^{81}Br	%98.0

ويكون الوزن الجزيئي الذي يقيسه أحدنا ويعمل به هو مجموع متوسط الأوزان الذرية للعناصر ويعكس وجود هذه النظائر الثقيلة. الأمر ليس صحيحاً في حالة الوزن الجزيئي الذي نحصل عليه من طيف الكتلـة؛ فقمـة M^+، هنـا، تعـزى إلى الجزيئات التي تحتوي فقط على النظير الأكثر شيوعاً من كل عنصر.

لنأخذ البنزين، على سبيل المثال. فالقمة M^+، *m/e* 78 تعزى فقط إلى أيونـات الصيغـة $C_6H_6^+$. وثمـة خمسـة عنـد *m/e* 79، القمة M+1، التي ترجـع إلـى $C_5{}^{13}CH_6^+$ و $C_6H_5D^+$. وكذلـك توجـد قمـة M+2 عنـد *m/e* 80 تعـزى إلـى $C_4{}^{13}C_2H_6^+$ و$C_5{}^{13}CH_5D^+$ و$C_6H_4D_2^+$ الآن وبسبب الوفرة الطبيعيـة المنخفضـة لمعظـم النظـائر الثقيلـة تكـون هـذه القمم النظيرية أقل شدة كثيراً من قمة M^+؛ ويعتمد كم هي أقل شدة على العنصر الذي تعـزى إليـه. ففـي حالـة البـنزين تكون شدة القمتين M+1 و M+2، على الترتيب 6.75% و 0.18% نسبة إلى شدة القمـة M^+. (يظهـر الجـدول 1.17 أن المركب أحادي كلورو سوف يمتلك قمة M+2 تكون شدتها ثلث شـدة القمـة M^+ والمركـب أحـادي برومـو سـوف يمتلك قمة M وقمة M+2 متساويتي الشدة تقريباً).

هذه القمم النظيرية تمكننا من تحديد الصيغة الجزيئية للمركب، ومعرفة الوفرات الطبيعية النسبية للنظائر تمكن المرء من حساب الشدة النسبية المتوقعة من أجل كل قمة نظيرية M+1 و M+2 والخ في أية صيغة جزيئية. وتكون نتائج مثـل هذه الحسابات متوفرة في الجداول. لنأخذ، على سبيل المثال، مركباً تساوي M^+ من أجلـه 44. فـالمركب يحتمـل أن يكون (ثمة احتمالات أخرى أقل استحساناً) N_2O أو CO_2 أو C_2H_4O أو C_3H_8. ونسـتطيع باسـتخدام الجـدول 2.17 أن نلتقط الصيغة الأكثر استحساناً من المعطيات الطيفية الكتلية.

الجدول 2.17 : الشدات المحسوبة للقمم النظيرية

	M	M+1	M+2
N_2O	100	0.80	0.20
CO_2	100	1.16	0.40
C_2H_4O	100	1.91	0.01
C_3H_8	100	3.37	0.04

وأخيراً تكون دراسة مركبات معروفة البنية بداية لإظهار العوامل التي تحدد ما هي الشظايا التي يرجح تحطم بنية معينة إليها. ونستطيع هنا إيجاد الكثير الذي يكون معروف لدينا: التشكيل المفضل للكاربوكاتيونات التي تعرف بأنها مستقرة نسبياً؛ حذف جزيئات صغيرة مستقرة مثل الماء والأمونيا وثنائي أكسيد الكربون. وقد تحدث، تحت الشروط عالية الطاقة، إعادة ترتيب تعقد التفسير؛ لكن تنشأ هنا أيضاً عدة حالات، تكون جهة إعادة الترتيب، كما نتوقع، نحو الأيونات الأكثر استقراراً. وحالما تتجمع هذه المعرفة تعكس العملية؛ فمن نوع إعادة الترتيب التي يعطيها مركب مجهول يمكن استخراج بنيته.

مسألة 1.17 (أ) بالرجوع إلى تشظية النيوبنتان (الفقرة 2.17) ما هي البنية المرغوبة من أجل: $C_4H_9^+$؛ $C_3H_5^+$؛ $C_2H_5^+$؛ $C_2H_3^+$؟ (ب) اكتب معادلات متوازنة من أجل تشكل $C_4H_9^+$ من الأيون الجزيئي $C_5H_{12}^+$.

مسألة 2.17 تميل القمم الرئيسة في أطياف الكتلة للألكنات إلى الظهور عند *m/e* 41 و 53 و 65 و إلخ. ما هي الأيونات التي يحتمل أن تعزى إليها هذه القمم؟ اكتب معادلة تبين النقطة المفضلة لتشطر الأيون $(CH_3CH_2CH_2\,CH = CH_2)^{+}$.

3.17 الطيف الكهرطيسي The electromagnetic spectrum

نحن على دراية سابقة بالأنواع المختلفة من الإشعاع الكهرطيسي: الضوء (المرئي فوق البنفسجي وتحت الأحمر) وأشعة X– وأمواج الراديو والرادار. وتعد هذه الأنواع، ببساطة، أجزاء مختلفة من الطيف العريض الذي يمتد من أشعة غاما، التي تقاس أطوالها الموجية بأجزاء الأنغستروم، إلى أمواج الراديو التي تقاس أطوالها الموجية بالأمتار أو حتى بالكيلومترات. وتمتلك جميع هذه الأمواج السرعة نفسها، 3×10^{10} سم في الثانية. ويرتبط تواتر هذه الأمواج بأطوالها الموجية بالعلاقة الجبرية التالية:

$$\nu = c / \lambda$$

حيث:

ν = التواتر بالهيرتز (هيرتز أو سايكل/ ثا).

λ = الطول الموجي بالسم.

c = السرعة، 3×10^{10} سم/ثا.

وكلما كان الطول الموجي أقصر كان التواتر أعلى.

عندما تمرر حزمة من الإشعاع الكهرطيسي عبر مادة فإن الإشعاع يمكن إما أن يمتص أو ينفذ ويعتمد ذلك على تواتره وبنية المادة التي يخترنها. ويعد الإشعاع الكهرطيسي طاقة ومن ثم عندما يمتص الجزيء الإشعاع فإنه يكتسب طاقة. ويعتمد مقدار امتصاصه للطاقة على تواتر الإشعاع: فكلما كان التواتر أعلى (الطول الموجي أقصر) كانت الطاقة المكتسبة أعظم.

حيث:

$$\Delta E = h\nu$$

ΔE = الطاقة المكتسبة بالارغة

h = ثابتة بلانك -27×6.5 ارغة ثا.

ν = التواتر بالهيرتز

ويمكن أن تؤدي الطاقة التي يكتسبها الجزيء بهذا الطريق إلى زيادة اهتزاز أو دوران الذرات أو ربما ترفع الالكترونات إلى سويات طاقة أعلى. ويعتمد التواتر الخاص للإشعاع الذي يمكن أن يمتصه جزيء معينة على التغيرات في الاهتزازات أو الدورانات أو الحالات الالكترونية التي تكون ممكنة للجزيء ذي تلك البنية. وطيف المركب هو الرسم الذي يبين مقدار الإشعاع الكهرطيسي الذي امتص (أو نفذ) عند كل تواتر. ويمكن أن يميز هذا الطيف بنية المركب تمييزاً عالياً.

4.17 الطيف تحت الأحمر The infrared spetrum

الطيف تحت الأحمر هو الوحيد من بين جميع خواص المركب العضوي الذي يعطي لوحده معظم المعلومات عن بنية المركب.

يهتز الجزيء باستمرار: فروابطه تمتط (وتنكمش) وتنحني بالنسبة لبعضها بعضاً. ويسبب امتصاص الضوء تحت الأحمر: وهو الضوء الذي يقع خلف (تواتر أخفض وطول موجة أطول وطاقة أقل) الضوء الأحمر من الطيف المرئي، تغيراً في اهتزازات الجزيء.

ويشار إلى جزء خاص من الطيف تحت الأحمر إما بطول موجته أو ـ الأفضل ـ بتواتره. ويقاس الطول الموجي بالميكرونات، µm ($1\mu m = 10^{-4}$ سم أو 10^4 أنغستروم). لا يقاس التواتر بالهيرتز بل بالأعداد الموجية، سم$^{-1}$، التي تدعى في أغلب الأحيان بمقلوب السنتيمترات؛ فالعدد الموجي هو ببساطة عدد الموجات في السنتيمتر ويساوي إلى مقلوب الطول الموجي بالسنتيمترات.

ويعد الطيف تحت الأحمر، مثل طيف الكتلة، خاصة تميز تميزاً عالياً المركب العضوي ــ أنظر على سبيل المثال الأطياف الموجودة في الشكل 2.17 ـ ويمكن أن يستخدم إما لتحديد هوية مركبين مختلفين أو لإشادة بنية مركب جديد.

والمادتان المتماثلتان في طيفي الأشعة تحت الحمراء تكونان، في الواقع، متماثلتين في آلاف الخواص الفيزيائية المختلفة. (وتدعى إحدى مناطق الطيف تحت الأحمر بمنطقة بصمة الإصبع).

ويساعدنا الطيف تحت الأحمر في إشادة بنية مركب جديد وذلك بإخبارنا ما هي الزمر الموجودة في الجزيء وما هي الزمر غير الموجودة فيه. فمجموعة خاصة من الذرات تعطي حزم امتصاص متميزة؛ أي أن زمرة خاصة تمتص ضوءً ذو تواترات معينة كثيراً ما تكون نفسها في مركب أو آخر. فعلى سبيل المثال تمتص الزمرة OH– في الكحولات بقوة

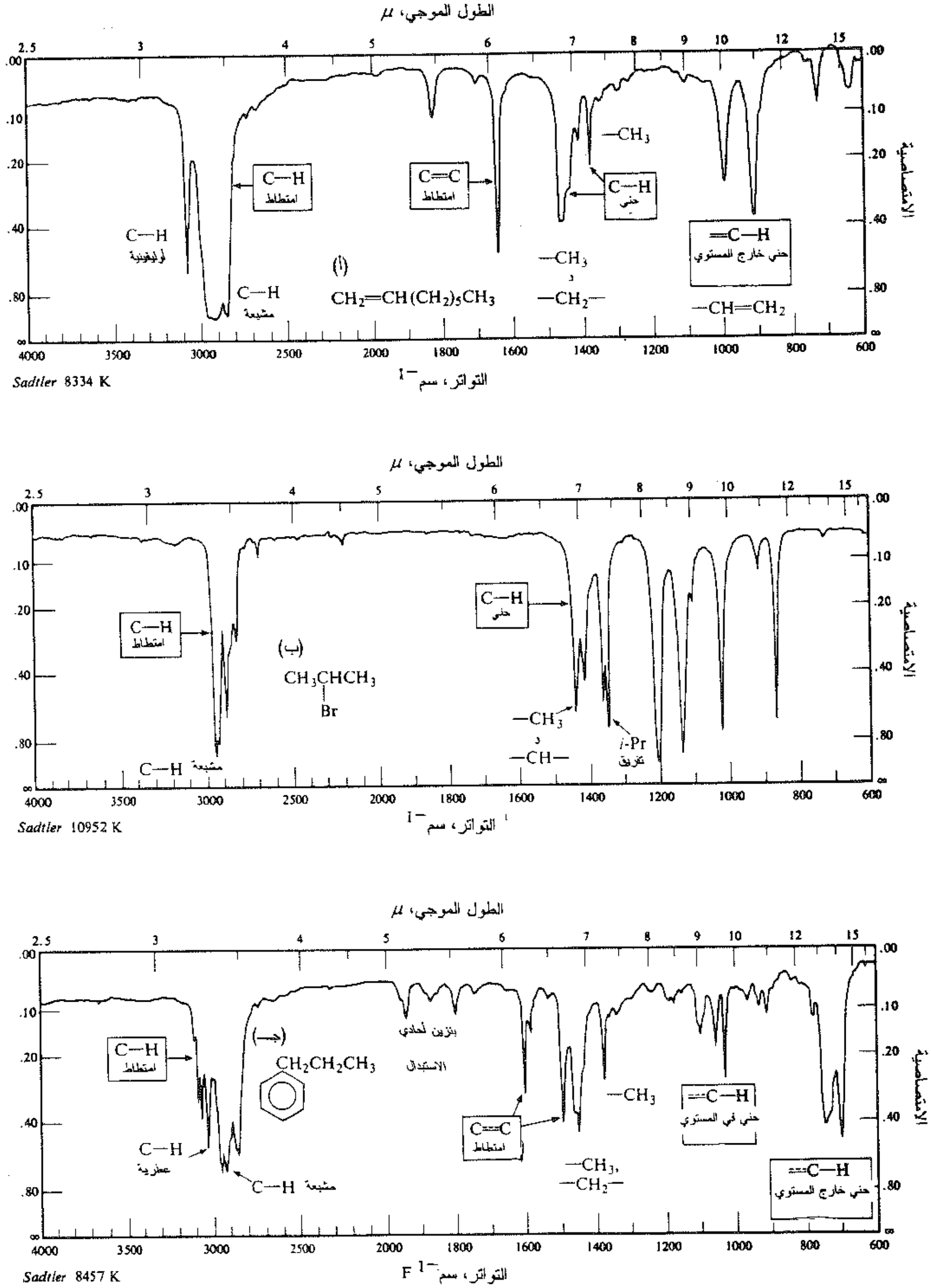
عند 3200 ـ 3600سم$^{-1}$ والزمرة C=O في الكيتونات عند 1710سم$^{-1}$ والزمرة C≡N عند 2250 سـم$^{-1}$ والزمـرة CH_3– عند 1450 سم$^{-1}$ و1375 سم$^{-1}$.

ولا يكون تفسير الطيف تحت الأحمر مسألة بسيطة. فبعض العصائب تغطي عصائب أخـرى، كمـا تظهـر عصـائب توافقية (تناغمية) عند ضعف تواتر العصابة الأساسية تقريباً. وقد يكون امتصاص زمرة خاصة منزاحاً بتأثير ملامح بنيويـة مختلفة ـ كالترافق والسـحب الالكتروني الـذي تسببه زمـر مجـاورة والإجهـاد الـزاوي وإجهـاد فـاندر فـالس والربـط الهيدروجيني ـ وينسب إلى زمرة مختلفة كلياً. (ومن جهة أخرى يمكن أن تـدل مثـل هـذه الانزياحـات علـى الملامـح البنيوية التي سببتها).

الجدول 3.17 : تواتر الامتصاص تحت الأحمر المميزة.

الرابطة	نوع المركب	مجال التواتر سم$^{-1}$	المرجع
C–H	ألكانات	2960-2850	الفقرة 5.17
		1470-1350	
C–H	ألكنات	3080-3020 (معتدلة)	الفقرة 5.17
		1000-675	
C–H	الحلقات العطرية	3100-3000 (معتدلة)	الفقرة 5.17
		870-675	
C–H	ألكينات	3300	الفقرة 5.17
C=C	ألكنات	1680-1640 (متبدلة)	الفقرة 5.17
C≡C	ألكينات	2260-2100 (متبدلة)	الفقرة 5.17
C⋯C	الحلقات العطرية	1600-1500 (متبدلة)	الفقرة 5.17
C–O	الكحولات والإيترات والحموض	1300-1080	الفقرة 6.17
	الكربوكسيلية والإسترات		الفقرة 7.17
			الفقرة 22.19
			الفقرة 25.20
C=O	الألدهيدات والكيتونات والحموض	1760-1690	الفقرة 23.18
	الكربوكسيلية والإسترات		الفقرة 22.19
			الفقرة 25.20
O–H	الكحولات المونوميرية والفينولات	3640-3610 (متبدلة)	الفقرة 6.17
	الكحولات والفينولات		الفقرة 17.24
	ذات الربط الهيدروجيني	3600-3200 (عريضة)	الفقرة 6.17
			الفقرة 17.24
	الحموض الكربوكسيلية	300-2500 (عريضة)	الفقرة 22.19
N–H	الأمينات	3500-3300 (معتدلة)	الفقرة 21.23
C–N	الأمينات	1360-1180	الفقرة 21.23
C≡N	النيتريلات	2260-2210 (متبدلة)	
$-ND_2$	مركبات النترو	1560-1515	
		1385-1345	

(أ) جميع العصائب قوية عدا ما ذكر بجانبها تعبير «معتدلة» أو «متبدلة».



الشكل 2.17 : أطياف تحت الأحمر لـ (أ) 1-الأوكتن، (ب) بروميد إيزو البروبيل، (جـ) نظامي بوتيل البنزين

سنتناول في دراستنا أبسط الأهداف: وهو تعلم التعرف على بعض عصائب الامتصاص الأكثر بروزاً واكتساب قليل من الخبرة في ربط معطيات الطيف تحت الأحمر مع أنواع المعلومات الأخرى. وينبغي أن ندرك أننا سوف نأخذ من الطيف تحت الأحمر جزءاً يسيراً فقط من المعلومات المتوفرة فيه والتي يمكن أن يأخذها شخص ذو خبرة وله دراية واسعة في البنية العضوية.

ويبين الجدول 3.17 تواترات الامتصاص تحت الأحمر المميزة لزمر مختلفة. وسوف ننظر، في المقاطع التالية، بقرب أكثر، إلى أطياف تحت الأحمر للهيدروكربونات والكحولات والإيترات. كما أننا سنرى في الفصول الأخرى أطياف تحت الأحمر لطوائف أخرى من المركبات.

5.17 أطياف تحت الأحمر للهيدروكربونات Infrared spectra of hydrocarbons

سوف نرى، في هذه المواجهة الأولى مع أطياف تحت الأحمر، عصائب امتصاص تعزى إلى اهتزازات روابط كربون ـ هيدروجين وكربون ـ كربون: عصائب سوف تعود للظهور في جميع الأطياف التي سوف نصادفها، طالما أن المركبات بزمرها الوظيفية المختلفة، تحتوي جميع أنواعها على كربون وهيدروجين. وينبغي أن نتوقع أن تكون هذه الأطياف معقدة ومربكة، في بداية الأمر. وهدفنا هو أن نتعلم كيف نلتقط، من هذه الفوضى، تلك العصائب التي تكون أكثر تمييزاً لملامح بنيوية معينة.

لننظر أولاً في الأنواع المختلفة من الاهتزاز ونرى كيف تتغير مواضع هذه العصائب بتغير البنية.

قد تظهر العصائب المعزاة إلى امتطاط كربون ــ كربون قريباً من 1500 سم$^{-1}$ و1600سم$^{-1}$ من أجل الروابط العطرية، وعند 1650 سم$^{-1}$ من أجل الروابط المزدوجة (تكون منزاحة إلى قرب 1600 سم$^{-1}$ بسبب الترافق) وعند 2100 سم$^{-1}$ من أجل الروابط الثلاثية. لا تكون هذه العصائب موثوقة، في أغلب الأحيان. (قد تختفي تماماً في حالة الألكينات والألكنات المتناظرة الاستبدال لأن الاهتزازات، في هذه الحالة، لا تسبب تغيراً في عزم ثنائية القطب، الأمر الجوهري من أجل الامتصاص تحت الأحمر). وتكون العصائب الأكثر فائدة، على وجه العموم، عائدة إلى اهتزازات كربون ـ هيدروجين المختلفة.

ويمكن للامتصاص العائد إلى امتطاط كربون ـ هيدروجين، الذي يحدث عند تواترات أعلى في نهاية الطيف، أن يميز تهجين الكربون الحامل للهيدروجين: عند 2800 ـــ 3000 سم$^{-1}$ للكربون رباعي الوجوه، وعند 3000 ـ 3100 سم$^{-1}$ للكربون المثلثي (ألكنات وحلقات عطرية)، وعند 3300 سم$^{-1}$ للكربون المثنوي (ألكينات).

كذلك يمكن أن يكون الامتصاص العائد إلى الأنواع المختلفة من حني كربون ــ هيدروجين، الذي يحدث عند تواترات أخفض مميزاً للبنية. فزمر المتيل والميتيلين تمتص قرب 1430 ــ 1470 سم$^{-1}$؛ وثمة قمة أخرى من أجل المتيل، تكون مميزة جداً وتظهر عند 1375سم$^{-1}$. كم أن «تفريق» إيزو البروبيل يكون مميزاً؛ يعطي ثنائية من قمتين متساويتي الشدة عند 1370 سم$^{-1}$ و1385سم$^{-1}$ (مدعومة بعصابة تظهر عند 1170 سم$^{-1}$). يعطي ثالثي البوتيل قمتين غير متناظرتين: 1370 سم$^{-1}$ (قوية) و1395سم$^{-1}$ (معتدلة القوة).

يكون حني كربون ـ هيدروجين في الألكنات والحلقات العطرية في المستوي وخارج المستوي ويكون النوع الأخير أكثر فائدة. يعطي الحني خارج المستوي، في حالة الألكنات، عصائبَ قوية في المنطقة 800 ــ 1000 سم$^{-1}$. ويعتمد الموقع الدقيق لهذه العصائب على طبيعة المتبادلات وعددها وعلى الكيمياء الفراغية:

$RCH{=}CH_2$ 910 - 920 سم$^{-1}$	*cis*-RCH=CHR 675 - 730 سم$^{-1}$
990 - 1000 سم$^{-1}$	(متغيرة)
$R_2C{=}CH_2$ 880 - 900 سم$^{-1}$	*trans*-RCH=CHR 965 - 975 سم$^{-1}$

ويعطي حني C–H خارج المستوي، في حالة الحلقات العطرية، امتصاصاً في المنطقة 675 – 870 سم$^{-1}$ ويعتمد التواتر الدقيق على عدد المتبادلات وموضعها؛ يحدث هذا الامتصاص من أجل العديد من المركبات عند:

أحادي الاستبدال	690 ـ 710 سم$^{-1}$	ميتا ثنائي الاستبدال	690 ـ 710 سم$^{-1}$
	730 ـ 770 سم$^{-1}$		750 ـ 810 سم$^{-1}$
أورتو ثنائي الاستبدال	735 ـ 770 سم$^{-1}$	بارا ثنائي الاستبدال	810 ـ 840 سم$^{-1}$

والآن عن ماذا نبحث في الطيف تحت الأحمر للهيدروكربون؟ نستطيع في البداية أن نقرر بسهولة ما إذا كان المركب عطرياً أم أليفاتياً صرفاً. تبين الأطياف الموجودة في الشكل 2.17 تضاداً نموذجياً: فالامتصاص الأليفاتي هو الأقوى عند التواتر الأعلى ويكون مفقوداً دون 900 سم$^{-1}$؛ أما الامتصاص العطري فإنه يكون قوياً عند التواترات الأخفض (حني C–H خارج المستوي) بين 650 و900سم$^{-1}$. يضاف إلى ذلك أن الحلقة العطرية سوف تظهر امتطاطاً C–H عند 3000 ـ 3100 سم$^{-1}$؛ يوجد امتطاط كربون ـ كربون، في أغلب الأحيان، عند 1500 و1600 سم$^{-1}$ وحني C–H في المستوي في المنطقة 1000 ـ 1100سم$^{-1}$.

ويظهر الألكن امتطاطاً عند 3000 ـ 3100سم$^{-1}$ وحنياً C–H خارج المستوي قوياً وأكثر تمييزاً بين 800 و1000 سم$^{-1}$. كما نوقش فيما سبق.

ويتميز الألكين RC ≡ CH الطرفي بعصابته الامتطاطية C–H، وهي عصابة قوية وحادة تظهر عند 3300 سم$^{-1}$، وبامتطاط كربون ـ كربون عند 2100 سم$^{-1}$. ومن جهة ثانية فإن الألكين الثنائي الاستبدال لا يعطي العصابة 3300سم$^{-1}$. وقد تختفي العصابة 2100 سم$^{-1}$. أيضاً إذا كانت الزمرتان متماثلتين تماماً.

وترى في أطياف الشكل 2.17 بعض هذه العصائب مشاراً إليها.

مسألة 3.17 ما هي البنية المستحسنة لهيدروكربون صيغته C_6H_{12} يظهر امتصاصاً قوياً عند 2920 و2840 سم$^{-1}$ وعند 1450سم$^{-1}$؛ ولا يعطي أي قمة فوق 2920 سم$^{-1}$ ودون 1450 سم$^{-1}$ حتى قرب 1250سم$^{-1}$؟

مسألة 4.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من الأطياف الموجودة في الشكل 4.17.

6.17 أطياف تحت الأحمر للكحولات Infrared spectra of alcohols

المَعْلَم الأكثر بروزاً في طيف تحت الأحمر للكحول ذو الربط ـ الهيدروجيني ـ وهو النوع الذي نراه، على وجه العموم ـ يكون عصابة قوية وعريضة في المنطقة 3200 ـ 3600 سم$^{-1}$ تعزى لامتطاط O–H (انظر الشكل 3.17).

امتطاط O–H قوي وعريض

الكحولات ROH (أو الفينولات ArOH) 3200 ـ 3600 سم$^{-1}$

(يعطي الكحول المونوميري عصابة متبدلة وحادة عند 3610 ـ 3640 سم$^{-1}$).

وثمة عصابة قوية عريضة أخرى تعزى إلى امتطاط C–O وتظهر في المنطقة 1000 ــ 1200 سم$^{-1}$. ويعتمد التواتر الدقيق على طبيعة الكحول:

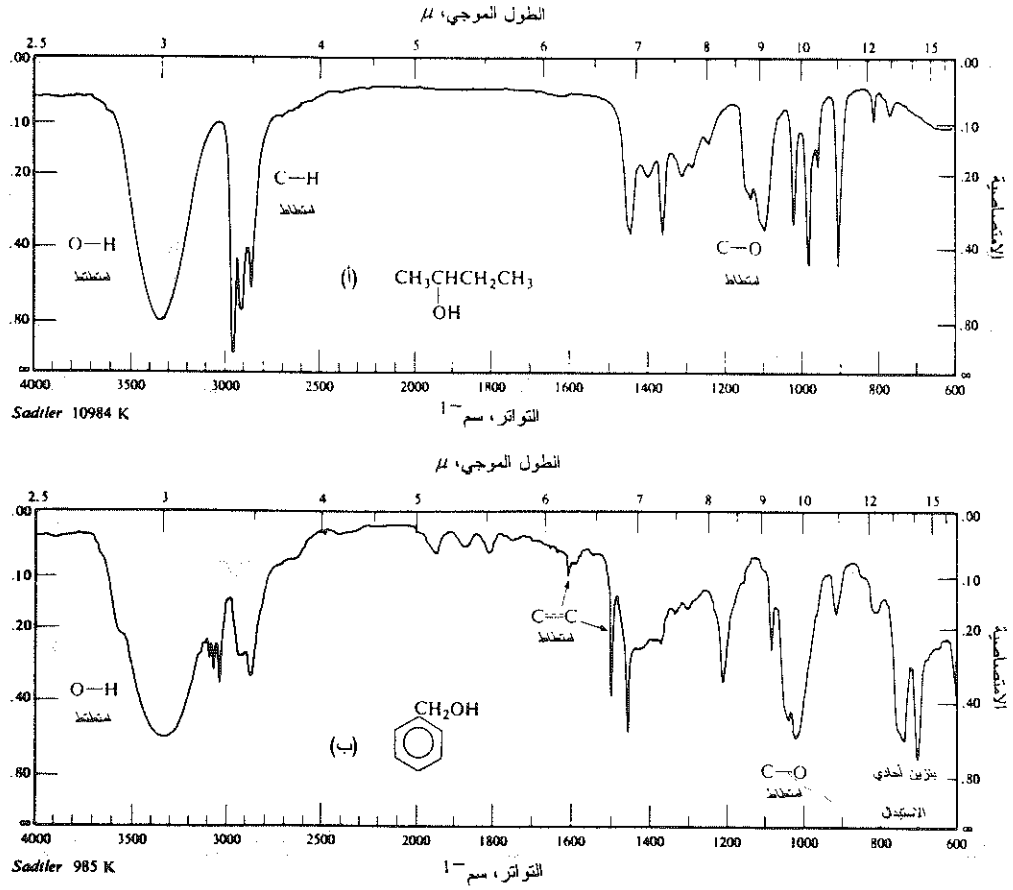
امتطاط C–O قوي وعريض

°1ROH	قرب 1050 سم$^{-1}$	°3ROH	قرب 1150 سم$^{-1}$
°2ROH	قرب 1100 سم$^{-1}$	ArOH	قرب 1230 سم$^{-1}$

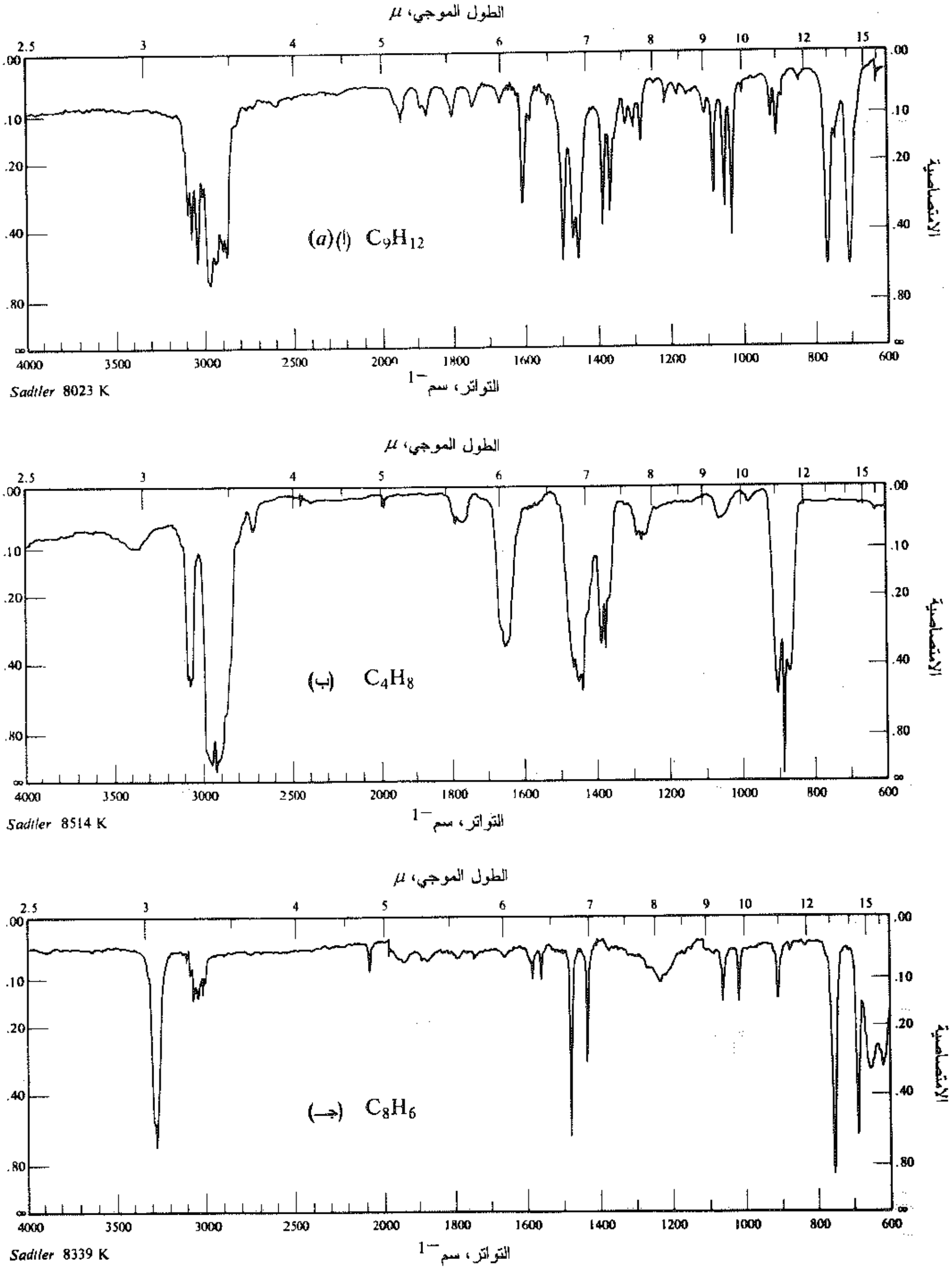
(قارن مواضع هذه العصابة في الأطياف الموجودة في الشكل 3.17).

تظهر الفينولات (ArOH) أيضاً هاتين العصابتين لكن امتطاط C–O يظهر عند تواترات أعلى قليلاً. كما تظهر الإيترات امتطاطاً C–O لكن العصابة O–H تكون مفقودة. وتعطي الحموض الكربوكسيلية والإسترات امتطاطاً C–O لكنها تعطي أيضاً امتصاصاً مميزاً للزمرة الكربونيلية C=O. (من أجل مقارنة مركبات أكسجينية معينة انظر الجدول 3.20).

مسألة 5.17 عند هدرجة المركب $A(C_4H_8O)$ يتحول إلى $B(C_4H_{10}O)$. أعط الصيغة البنيوية لـ A و B اعتماداً على طيفي تحت الأحمر لهما. (الشكل 6.17).



الشكل 3.17 : طيف تحت الأحمر لـ (أ) كحول ثانوي البوتيل و (ب) الكحول البنزيلي.



الشكل 4.17 : (أ) و (ب) و (جـ) أطياف تحت الأحمر من أجل المسألة 4.17.

7.17 أطياف تحت الأحمر للإيترات Infrared spectra of ethers

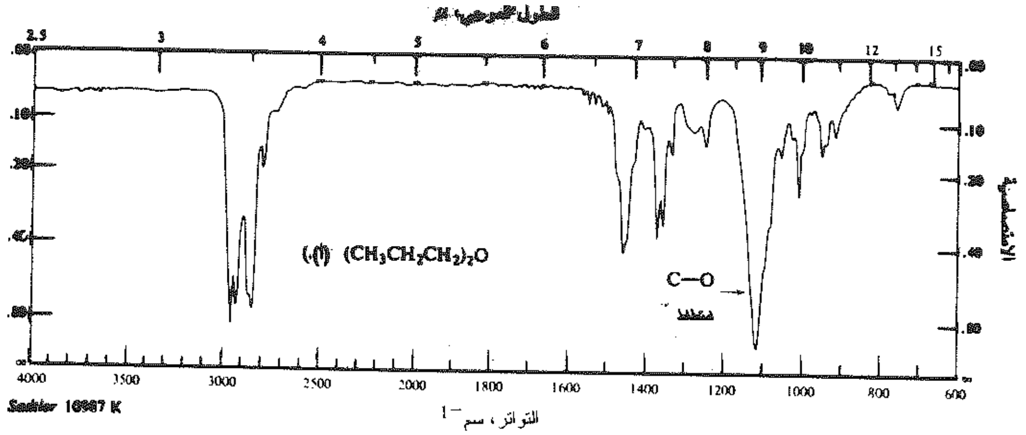
لا يظهر الطيف تحت الأحمر لإيتر عصابة O–H المميزة للكحولات، طبعاً. لكن العصابة القوية العائدة إلى امتطاط C–O تبقى موجودة في المجال 1060 - 1300 سم$^{-1}$ وهي تعد المعلم البارز في الطيف. (انظر الشكل 5.17).

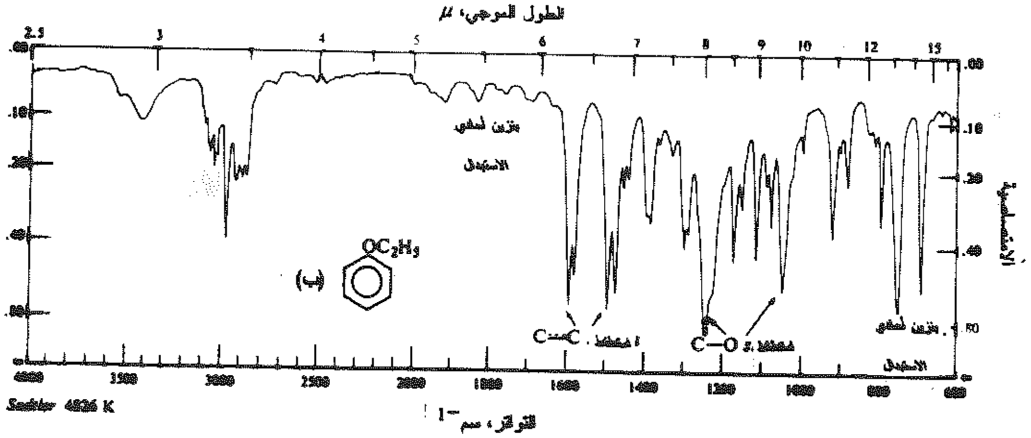
امتطاط C–O قوي وعريض

الإيترات الألكيلية 1060 - 1150سم$^{-1}$

إيترات الأريل والفينيل 1200 - 1275سم$^{-1}$ (وعصابة أضعف عند 1200 - 1075سم$^{-1}$).

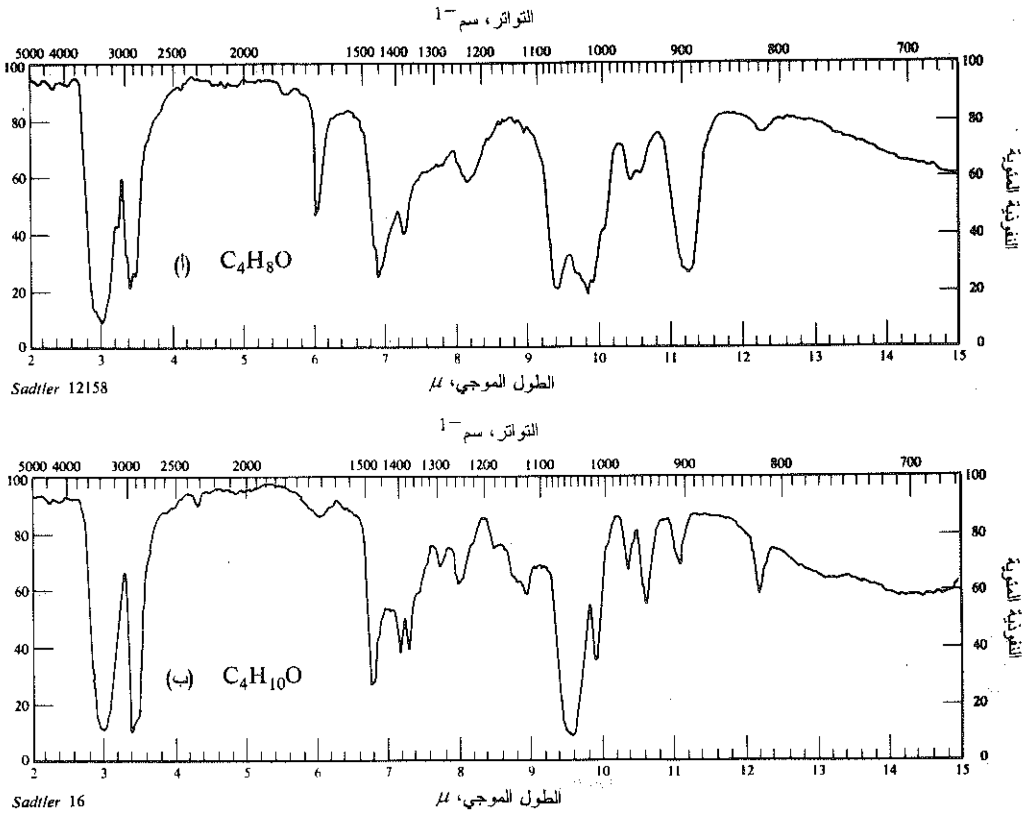
تعطي الحموض الكربوكسيلية والإسترات امتطاطاً C–O لكن الامتصاص الكربونيلي يبقى أيضاً. (من أجل مقارنة مركبات أكسجينية معينة انظر الجدول 3.20).



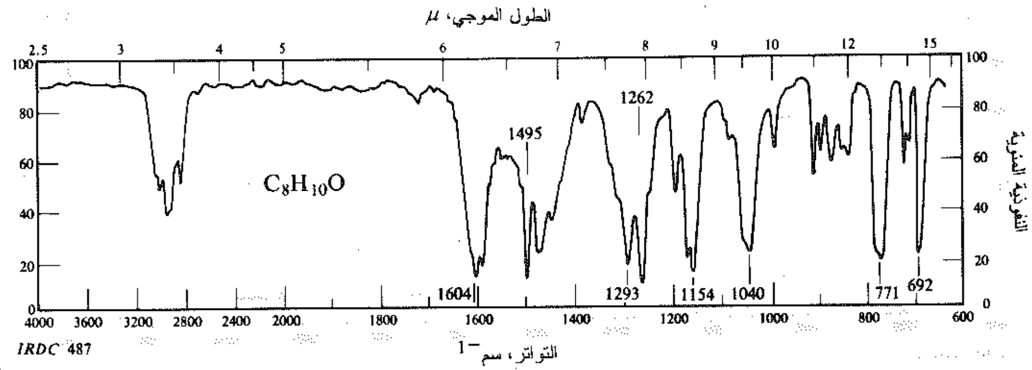


الشكل 5.17 : طيفا تحت الأحمر لـ (أ) إيتر ثنائي نظامي البروبيل و(ب) إتيل فنيل الإيتر.

مسألة 6.17 أعط بنية أو بنى المركب الذي طيف تحت الأحمر له مبين في الشكل 7.17.



الشكل 6.17 أطياف تحت الأحمر من أجل المسألة 5.17.



الشكل 7.17 : الطيف تحت الأحمر من أجل المسألة 6.17.

8.17 الطيف فوق البنفسجي The ultraviolet spectrum

الضوء المرئي هو الضوء الذي يمتلك طولاً موجياً يمتد تقريباً بين 400 ن م و750 ن م. (والنانو متر، ن م، يساوي 10^{-7} سم كما يساوي 1 ميللي ميكرون). وتقع منطقة تحت الأحمر وراء النهاية الحمراء للطيف المرئي مباشرة

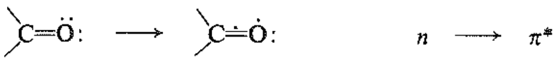
(λ أكبر من 750 ن م). كما تقع منطقة فوق البنفسجي وراء النهاية البنفسجية للطيف المرئي (λ أقل من 400 ن م).

تقيس مقاييس الطيف (السبكترومترات) فوق البنفسجية الشائعة الاستعمال امتصاص الضوء في منطقة المرئي وفوق البنفسجي «القريب» أي المجال 200 - 750 ن م. ويكون هذا الضوء أعلى تواتراً (وأكبر طاقة) من الضوء تحت الأحمر وعندما يمتصه جزيء يحدث تغيرات فيه، وتحتاج هذه التغيرات، بشكل طبيعي، إلى طاقة أعلى: تغيرات في الحالات الالكترونية.

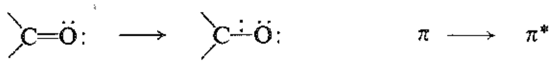
وعند انتقال الجزيء إلى السوية الالكترونية الأعلى فإنها يمكن أن ينتقل من أي عدد من السويات الثانوية ــ التي تعزى للحالات الاهتزازية والدورانية المختلفة - إلى أي عدد من السويات الثانوية؛ وكنتيجة لذلك تكون عصائب الامتصاص فوق البنفسجي عريضة. وعلى حين يظهر الطيف تحت الأحمر العديد من القمم الحادة فإن الطيف فوق البنفسجي النموذجي يظهر فقط بعض الهضاب العريضة. ويستطيع المرء شرح مثل هذه الطيف شرحاً ملائماً بعبارات موضع قمة الهضبة (λ_{max}) وشدة ذلك الامتصاص (ε_{max}) عامل الانطفاء عامل الامتصاص الجزيئي).

وعندما نقول عن جزيء أنه انتقل إلى سوية الكترونية أعلى فإننا نقصد أن الكتروناً قد انتقل من مدار إلى آخر أعلى طاقة. ويمكن أن يكون هذا الالكترون واحداً من أي من الأنواع التي نعرفها: الكترون σ أو الكترون π أو الكترون n (الكترون غير رابطي وهو أحد الكترونات الشفع غير التشاركي). ويكون الالكترون σ مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً ويحتاج إلى وجبة جيدة من الطاقة لتهيجه: وهي طاقة تقابل الضوء فوق البنفسجي الأقصر طولاً موجياً في منطقة - فوق البنفسجي «البعيد» - خارج مجال المطياف العادي. والتهيجات الرئيسة التي تظهر في الطيف فوق البنفسجي (القريب) هي تلك التي ترجع إلى الالكترونات n و π المرتبطة ارتباطاً رخواً نسبياً، فبعض هذه الالكترونات يقفز إلى الحالات المتهجية الأخفض - الأكثر استقراراً.

والانتقالات الالكترونية الأكثر أهمية للكيميائي العضوي هي: (أ) $n \rightarrow \pi^*$, حيث ينتقل الكترون من الشفع غير التشاركي إلى مدار π غير مستقر (غير رابط) كما على سبيل المثال:



و(ب) $\pi \rightarrow \pi^*$, حيث ينتقل الكترون من المدار π المستقر (الرابط) إلى مدار π غير مستقر، كما على سبيل المثال.



يمكن أن يحدث الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$, حتى في الألكنات البسيطة مثل الإيتيلين لكن الامتصاص في هذه الحالة يحدث في منطقة فوق البنفسجي البعيد. وعلى كل حال فإن ترافق الروابط الثنائية يخفض الطاقة اللازمة للانتقال ويزيح الامتصاص نحو الأطوال الموجية الأطول، حيث يمكن قياسه بشكل أكثر ملاءمة. وإذا كان ثمة روابط مزدوجة كافية في الترافق فإن الامتصاص سوف ينزاح إلى منطقة المرئي وسوف يكون المركب ملوناً.

فـ β-الكاروتين، على سبيل المثال، صباغ أصفر يوجد في الجزر والأوراق الخضراء ويعد سلفاً للفيتامين A؛ وهو

يحتوي على إحدى عشر رابطة مزدوجة كربون ـ كربون مترافقة، ويعزى لونه إلى الامتصاص عند النهاية البنفسجية للطيف المرئي (λ_{max} 451 ن م).

كيف يحدث الترافق هذا التأثير؟ لقد رأينا سابقاً (الفقرة 19.11) أن 1،3-البوتاديئن يكون، على سبيل المثال، مستقراً نتيجة لمساهمة بنى تتضمن روابط اصطلاحية. ولا يكون هذا الاستقرار، على كل حال، عظيماً ـ لأن مثل هذه البنى ـ وبنى أيونية إضافية ـ ليست مستقرة جداً وتساهم فقط مساهمة صغيرة في الهجين. وتساهم بنى مماثلة في الحالة المتهيجة للبوتاديئن أيضاً، لكن مساهمتها، هنا، تكون أعظم كثيراً، بسبب عدم استقرار الجزيء. فالطنين يثبت الحالة المتهيجة أكثر مما يثبت الحالة الأرضية وهو بذلك ينقص الفرق بينهما.

لا يستخدم الطيف فوق البنفسجي، على عكس الطيف تحت الأحمر، لتبيان وجود الزمر الوظيفية الإفرادية، لكنه يستخدم بدلاً من ذلك لتبيان العلاقات بين الزمر الوظيفية، ولا سيما الترافق: كالترافق بين رابطتين مزدوجتين (أو ثلاثيتين) كربون ـ كربون أو أكثر؛ والترافق بين روابط مزدوجة كربون ـ كربون وكربون ـ أكسجين؛ والترافق بين روابط مزدوجة وحلقة عطرية؛ وحتى لتبيان وجود الحلقة العطرية نفسها. ويستطيع الطيف فوق البنفسجي أن يحدد إضافة لما سبق عدد المتبادلات المرتبطة إلى ذرات كربون الجملة المترافقة ومواضعها.

مسألة 7.17 تمتلك المركبات C وD وE الصيغة C_5H_8 وعند الهدرجة تعطي جميعها نظامي البنتان. تبين أطيافها فوق البنفسجية القيم التالية: لـ λ_{max}: C 176 ن م و D 211 ن م؛ وE 215 ن م. (يمتلك 1-البنتين λ_{max} 178 ن م) (أ) ما هي البنية المستحبة من أجل C؟ ومن أجل D؟ ومن أجل E؟ (ب) ما نوع المعلومات التي قد تمكنك من تصميم بنيتين نوعيتين لـ D و E.

9.17 طيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR)

The nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum

تكون نوى ذرات معينة، مثل الالكترونات، ذات لف ذاتي. ويولد اللف الذاتي لهذه الجسيمات المشحونة ــ دوران الشحنة ـ عزماً مغناطيسياً على محور لفها الذاتي، بحيث تتصرف هذه النوى كمغناطيسات صغيرة. ويعد البروتون، وهو نواة الهيدروجين العادي ^1H، واحداً من مثل هذه النوى ـ وهو النواة التي سنهتم بها الاهتمام الأعظم.

والآن إذا وضع بروتون في حقل مغناطيسي خارجي فإن عزمه المغناطيسي، وفقاً للميكانيك الكوانتي، سوف يرتصف بطريقتين: باتجاه الحقل الخارجي أو عكسه.

ويكون الارتصاف باتجاه الحقل أكثر استقراراً. وينبغي امتصاص طاقة «لنقف» المغناطيس البروتوني الصغير عالياً إلى الارتصاف الأقل استقراراً المعاكس للحقل.

ويعتمد مقدار الطاقة اللازمة لنقف البروتون عالياً على قوة الحقل الخارجي، كما هو متوقع: فكلما كان الحقل أقوى كان الميل للبقاء باتجاهه أعظم وكان التواتر (تذكر أن $\Delta E = h\nu$) اللازم للقيام بالعمل أعلى.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

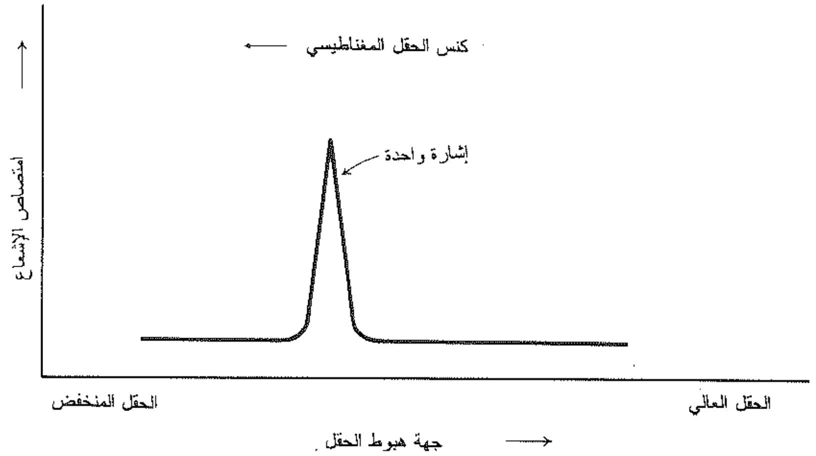
حيث: ν = التواتر بالهيرتز.

H_0 = قوة الحقل المغناطيسي بالغاوس

γ = ثابت نووي هو النسبة المغنيتروجيرية التي تساوي 26750 من أجل البروتون

ففي حقل قوته 14092 غاوس، على سبيل المثال، تقابل الطاقة اللازمة إشعاعاً كهرطيسياً تواتره 60 ميغا هيرتز (أو 60 مليون دور في الثانية): وهو إشعاع يقع في مجال التواتر الراديوي وذو طاقة أخفض كثيراً (تواتر أخفض يقابل طول موجة أطول) حتى من طاقة الضوء تحت الأحمر.

نستطيع، من حيث المبدأ، أن نضع مادة في حقل مغناطيسي ثابت القوة ومن ثم الحصول على الطيف بالطريقة نفسها التي نحصل بها على الطيف تحت الأحمر أو الطيف فوق البنفسجي: أي إمرار إشعاع متغير التواتر باطراد عبر المادة وملاحظة التواتر الذي يحدث عنده امتصاص الإشعاع. ولكن وجد، من الناحية العملية، أن الملائم أكثر ترك تواتر الإشعاع ثابتاً وتغيير قوة الحقل المغناطيسي؛ فعند بعض قيم قوة الحقل تكون الطاقة اللازمة لنقف البروتون مكافئة لطاقة الإشعاع فيحدث الامتصاص وتلاحظ إشارة. يدعى مثل هذا الطيف بطيف الطنين النووي المغناطيسي (NMR) (الشكل 8.17).



الشكل 8.17 : طيف الـ NMR

وبما أن النواة المعنية هي البروتون، فإن الطيف يدعى في بعض الأحيان بطيف PMR (الطنين البروتوني المغناطيسي)، وذلك لتميزه عن الأطياف المشتملة على نوى أخرى مثل ^{13}C (تدعى أطياف CMR أو $^{13}CNMR$) أو ^{19}F.

والآن إذا كان الوضع بسيطاً كما شرحناه حتى الآن فإن جميع البروتونات الموجودة في الجزيء العضوي سوف تمتص عند قوة الحقل نفسها تماماً، وسوف يكون الطيف مؤلفاً من إشارة وحيدة لا تنبؤنا إلا القليل عن بنية الجزيء، لكن التواتر الذي يمتص عنده البروتون يعتمد على الحقل المغناطيسي الذي يشعر به هذا البروتون وقوة الحقل المؤثر هذه ليست مساوية لقوة الحقل المطبق. فقوة الحقل المؤثرة في كل بروتون تعتمد على بيئة ذلك البروتون ـ تعتمد، من بين أشياء أخرى، على الكثافة الالكترونية عند البروتون وعلى وجود بروتونات مجاورة أخرى. فكل بروتون ــ أو بدقة أكثر كل مجموعة متكافئة من البروتونات ـ سوف يمتلك بيئة مختلفة عن أي مجموعة أخرى من البروتونات ومن ثم فإنه سوف يحتاج إلى قوة حقل مطبق مختلفة قليلاً لإعطاء قوة الحقل المؤثرة نفسها: قوة الحقل الخاصة التي حدث عندها الامتصاص.

تمتص جميع البروتونات، عند تواتر راديوي معين، عند قوة الحقل المؤثرة نفسها، لكنها تمتص عند قوى حقل مطبق مختلفة. فقوة الحقل المطبق هذه هي التي تقاس ويرسم الامتصاص مقابلها.

وتكون النتيجة طيفاً يظهر عدداً من قمم الامتصاص، تعكس مواضعها النسبية الفروق في بيئة البروتونات وتستطيع إعطاء معلومات مفصلة، لا تصدق تقريباً، حول البنية الجزيئية.

وسوف نستعرض في المقاطع التالية النواحي المختلفة لطيف NMR:

(أ) عدد الإشارات الذي يخبرنا كم هو عدد «الأنواع» المختلفة من البروتونات الموجودة في الجزيء؛

(ب) مواضع الإشارات التي تخبرنا شيئاً ما عن البيئة الالكترونية لكل نوع من البروتونات؛

(جـ) شدات الإشارة التي تخبرنا كم هو عدد البروتونات الموجودة من كل نوع؛

(د) تفرق الإشارة إلى قمم عديدة التي يخبرنا عن بيئة البروتون بالنسبة للبروتونات الأخرى المجاورة.

10.17 NMR. عدد الإشارات. البروتونات المتكافئة وغير المتكافئة

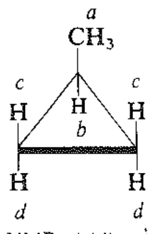
NMR. Number of signals. Equivalent and non-equivalent protons

تمتص البروتونات ذات البيئة نفسها، في جزيءة معين، عند قوة الحقل (المطبق) نفسها؛ كما تمتص البروتونات ذات البيئات المختلفة عند قوى حقل (مطبق) مختلفة. ويقال لمجموعة البروتونات ذات البيئة نفسها أنها متكافئة؛ ولذلك يخبرنا عدد الإشارات في طيف NMR كم مجموعة من البروتونات المتكافئة ــ كم عدد «الأنواع» من البروتونات ـ يحوي الجزيء.

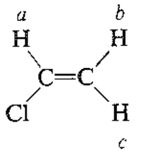
ونشير، من أجل دراستنا هنا، إلى أن البروتونات المتكافئة هي ببساطة البروتونات المتكافئة كيميائياً ونحن نمتلك فعلاً خبرة ملموسة حول هذه البروتونات. فبالنظر إل الصيغ البنيوية التالية، على سبيل المثال، نلتقط بسهولة البروتونات المتكافئة المرمزة بالحرف نفسه.

كلوريد نظامي البروبيل	كلوريد إيزو البروبيل	كلوريد الإتيل
$CH_3—CH_2—CH_2—Cl$	$CH_3—CHCl—CH_3$	$CH_3—CH_2—Cl$
a b c	a b a	a b
ثلاث إشارات NMR	إشارتا NMR	إشارتا NMR

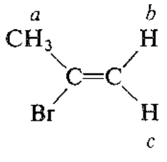
وإذا أدركنا أن البروتونات كي تكون متكافئة كيميائياً ينبغي أن تكون متكافئة من الناحية الكيميائية الفراغية أيضاً، نجد أننا نستطيع تحليل الصيغة التالية بسهولة أيضاً:



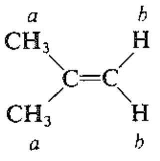
أربع إشارات NMR
متيل حلقي البروبان



ثلاث إشارات NMR
كلوريد الفينيل

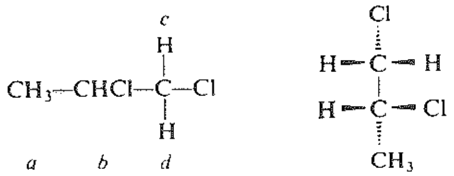


ثلاث إشارات NMR
2-برومو البروبن



إشارتا NMR
إيزو البوتيلين

يعطي 1،2-ثنائي كلورو البروبان (فعال ضوئياً أو غير فعال ضوئياً) أربع إشارات NMR ولا يلزمنا إلا عمل قليل بالمجسمات أو الصيغ الكيميائية الفراغية لنرى أن الأمر كذلك فعلاً.



أربع إشارات NMR

2،1-ثنائي كلورو البروبان

ولا تكون بيئتا البروتونين الموجودين عند C-1 متماثلتين (وليس ثمة مقدار من الدوران حول الروابط الأحادية يجعلهما كذلك)؛ فالبروتونان غير متكافئين وسوف يمتصان عند قوتي حقل مختلفتين.

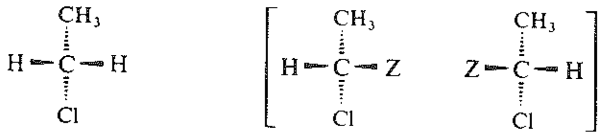
لا نستطيع من الصيغة معرفة أي البروتونات تكون مختلفة البيئة ومن ثم ستعطي إشارات مختلفة. كما لا نستطيع دوماً معرفة ـ ولا سيما في حالة البروتونات المختلفة الكيميائية الفراغية ـ كم تكون هذه البيئات مختلفة؛ فقد لا تكون مختلفة احتلافاً كافياً كي تكون الإشارات منفصلة عن بعضها انفصالاً ملموساً وقد نرى إشارات أقل مما نتوقع.

والآن، كيف توصلنا إلى الاستنتاجات المذكورة في الفقرات القليلة السابقة؟ إن معظمنا ـ ربما من دون إدراك ذلك ـ يحكم بتكافؤ البروتونات باتباع أسلوب الرقم التماكبي (الفقرة 2.4). فهذا بالتأكيد أبسط طريق لفعل ذلك. نتخيل كل بروتون يستبدل تباعاً بذرة أخرى Z. فإذا كان استبدال Z بأي من البروتونين يعطي المنتج نفسه ــ أو منتجات متخايلة ـ كان البروتونان متكافئين كيميائياً في محيط لاكيرالي. ونحن نتجاهل وجود المماكبات التهايؤية وكما سنرى في الفقرة 16.17 أننا هذا ما سنفعله حقاً.

خذ، على سبيل المثال، كلوريد الإتيل فإن استبدال بروتون متيلي سوف يعطي CH_2Z-CH_2Cl؛ كما يعطي استبدال بروتون ميتيليني $CH_3-CHZCl$. هذان المنتجان مختلفان، طبعاً، وندرك بسهولة أن البروتونات المتيلية ليست مكافئة لبروتونات الميتيلين.

ويكون المنتج CH_2Z-CH_2Cl نفسه بغض النظر عن أي من البروتونات المتيلية الثلاثة قد استبدل. فالبيئة (المتوسطة) للبروتونات الثلاثة متماثلة ومن ثم فإننا نتوقع إشارة NMR واحدة من أجل البروتونات الثلاثة.

ويعطي استبدال أي من البروتونين المتيلينيين واحداً من زوج من المتخايلات:

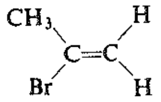


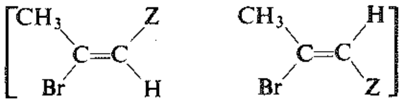
بروتونات مولدة للتخايل

كلوريد الإتيل

يدعى مثل هذا الشفع من البروتونات بالبروتونات المولدة للتخايل enantiotopic. وتكون بيئتا هذين البروتونين خيال بعضهما في المرآة؛ وفي محيط لا كيرالي يتصرف هذان البروتونان كما لو أنهما متكافئين، نرى إشارة NMR واحدة من أجل شفع البروتونات.

وبالعودة إلى 2-برومو البروبن نرى أن استبدال أي من البروتونين الفينيليين يعطي واحداً من شفع من اللامتخايلات (المماكبات الهندسية في هذه الحالة):

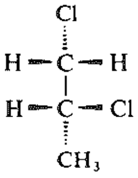


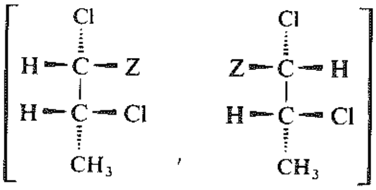


بروتونات
مولدة للاّتخايل
2-برومو البروبين

يدعى مثل هذا الشفع من البروتونات بالبروتونات المولدة للاّتخايل diastereotoic ولا تكون بيئتا هذيـن البروتونين متماثلتين ولا خيال بعضهما في المرآة؛ فهذان البروتونان غير متكافئين ونتوقع إشارة NMR لكل منهما.

وبصورة مشابهة يكون بروتونا 2،1-ثنائي كلورو بروبـان الموجوديـن عنـد C-1 مولـدان للاّتخـايل وغـير متكـافئين ويعطيان إشارتي NMR منفصلتين.





بروتونات
مولدة للاّتخايل
2،1-ثنائي كلورو البروبان

سوف نعود إلى هذه المفاهيم حول اللواحـن المولـدة للاّتخـايل والمولـدة للتخـايل فـي الفصـل 32 ونـرى أهميتهـا الصحيحة في فهمنا للكيمياء الفراغية.

سننظر، في الفقرة 16.17، نظرة أقرب إلى التكافؤ. وتبقى الخطوط المرشدة التي أرسينا دعائمها هنا ــ المبنيـة على الدوران السريع حول الروابط الأحادية ـ قائمة من أجل معظم الأطياف المأخوذة تحت شروط عادية: في درجة حـرارة الغرفة على وجه الخصوص.

مسألة 8.17 ارسم الصيغ البنيوية لكل من المركبات التالية (دون اعتبار للتخايل) ورمز كل مجموعات البروتونات المتكافئة. كم عدد إشارات NMR التي نتوقع رؤيتها من كل منها؟

(أ) مماكبا الصيغة $C_2H_4Cl_2$

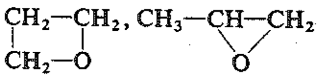
(ب) مماكبات $C_3H_6Br_2$ الأربعة

(جـ) إتيل البنزين وبارا الزيلين

(د) المسيتيلين وبارا إتيل التولوين وإيزوبروبيل البنزين.

(هـ) CH_3CH_2OH و CH_3OCH_3

(و) $CH_3OCH(CH_3)_2$, $CH_3\,O\,CH_2\,CH_2\,CH_3$, $CH_3\,CH_2\,O\,CH_2\,CH_3$
$CH_3\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,OH$,

(ز)  (إرشاد: اصنع نماذج)

(ح) $CH_3CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}—H$, $CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$, and $CH_2{=}\overline{CHCH_2OH}$

مسألة 9.17 تعطي مماكبات ثنائي متيل حلقي البروبان الثلاثة، على الترتيب، إشارتين وثلاث إشارات وأربع إشارات NMR. ارسم صيغة فراغية مماكبة من أجل كل مماكب يقابل كل عدد من الإشارات.

مسألة 10.17 ما هو عدد إشارات NMR التي تتوقعها من حلقي الهكسان؟ ولماذا؟

11.17 مواضع إشارات NMR. الانزياح الكيميائي

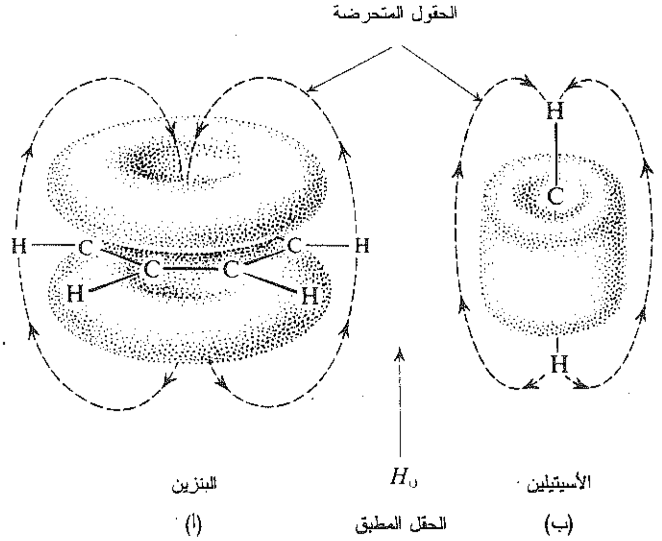
NMR. Positions of signals. Chemical shift

كما أن عدد الإشارات في طيف NMR يخبرنا عن عدد أنواع البروتونات التي يحويها الجزيء فإن مواضع هذه الإشارات يساعدنا في معرفة أي نوع من البروتونات تكون: عطرية أم أليفاتية أولية أم ثانوية أم ثالثية؛ بنزيلية أم فينيلية أم أسيتيلينية؛ مجاورة لهالوجين أو لذرات أو زمر أخرى. فهذه الأنواع المختلفة من البروتونات تمتلك بيئات الكترونية مختلفة، والبيئة الالكترونية هي التي تحدد تماماً أين يمتص البروتون في الطيف.

عندما يوضع جزيء في حقل مغناطيسي ـ كما هو الأمر عندما يحدد المرء طيف NMR– فإن الكتروناته تجبر على الدوران وعند دورانها تولد حقولاً مغناطيسية ثانوية: حقولاً مغناطيسية متحرضة.

ويولد دوران الالكترونات حول البروتون نفسه حقلاً مرتصفاً ارتصافاً معاكساً ــ عند البروتون ــ للحقل المطبق. ولذلك يتناقص الحقل الذي يشعر به البروتون ويقال أن البروتون محجوب.

كما يولد دوران الالكترونات ـ وعلى وجه الخصوص الالكترونات π ــ حول نوى قريبة حقلاً يستطيع إما أن يعاكس أو يقوي الحقل المطبق عند البروتون ويعتمد ذلك على موضع البروتون (الشكل 9.17). فإذا كان الحقل المتحرض معاكساً للحقل المطبق كان البروتون محجوباً، كما سبق. وإذا كان الحقل المتحرض مقوياً للحقل المطبق فإن الحقل الذي يشعر به البروتون يزداد، ويقال أن البروتون منزوع الحجب.



الشكل 9.17 : الحقل المتحرض (أ) يقوي الحقل المطبق عند البروتونات العطرية و(ب) يعاكس الحقل المطبق عند البروتونات الأسيتيلينية. فالبروتونات العطرية تكون منزوعة الحجب؛ وتكون البروتونات الأسيتيلينية محجوبة.

يحتاج البروتون المحجوب، مقارنة مع البروتون المجرد، إلى قوة حقل مطبق أعلى ـ كما يحتاج البروتون المنزوع الحجب قوة حقل مطبق أخفض ـ لتوفير قوة الحقل المؤثرة الخاصة التي يحدث عندها الامتصاص. فالحجب يزيح إذاً الامتصاص نحو الحقل الأعلى، كما يزيح نزع الحجب الامتصاص نحو الحقل الأخفض. وتدعى مثل هذه الانزياحات في امتصاصات NMR، والناجمة عن الحجب ونزع الحجب، بالانزياحات الكيميائية chemical shifts.

كيف تقاس جهة ومقدار ـ قيمة ـ الانزياح الكيميائي الخاص وكيف يعبر عنها؟

الواحدة التي يعبر بها عن الانزياح الكيميائي، بشكل أكثر ملاءمة هي أجزاء من المليون (ppm) من الحقل المغناطيسي الكلي المطبق. وبما أن الحجب ونزع الحجب ينجم عن الحقول الثانوية المتحرضة فإن مقدار الانزياح الكيميائي سوف يكون متناسباً مع قوة الحقل المطبق ـ أو، ما يكافئ ذلك، متناسباً مع التواتر الراديوي المتناغم مع الحقل. فإذا عبر عن الانزياح الكيميائي كجزء من الحقل المطبق ـ أي إذا قسم الانزياح الملاحظ على التواتر الراديوي الخاص المستخدم ـ فإن الانزياح الكيميائي يمتلك عندئذ قيمة ثابتة مستقلة عن التواتر الراديوي والحقل المغناطيسي اللذين يستخدمهما مطياف الـ NMR.

والنقطة المرجعية التي تقاس الانزياحات الكيميائية بدءً منها ليست، لأسباب عملية، إشارة البروتون المجرد بل إشارة مركب فعلي: هو عادة رباعي متيل السيلان $(CH_3)_4Si$. فبسبب الكهرسلبية المنخفضة للسيليكون يكون حجب بروتونات السيلان أعظم مما في معظم الجزيئات العضوية الأخرى؛ وكنتيجة لذلك تظهر معظم إشارات NMR في الجهة نفسها من إشارة رباعي متيل السيلان: باتجاه الحقل المنخفض.

التدريج المستخدم الأكثر شيوعاً هو التدريج δ (دلتا)، حيث يتخذ موضع إشارة رباعي متيل السيلان 0.0 ppm. وتمتلك معظم الانزياحات الكيميائية قيم δ تقع بين 0 و10 (في الحقيقة ناقص 10). وتمثل قيمة δ صغيرة انزياحاً صغيراً باتجاه الحقل المنخفض، كما تمثل قيمة δ كبيرة انزياحاً كبيراً باتجاه الحقل المنخفض.

يتخذ بعضهم تدريجاً آخراً، في بعض الاحيان: التدريج τ (تاو) حيث يتخذ موضع إشارة رباعي متيل السيلان 10 ppm. وتقع معظم قيم τ بين 0 و10. ويرتبط التدريجان ببعضهما بالعلاقة $\tau = 10 - \delta$.

تظهر إشارة NMR لبروتون معين عند قوة حقل مختلفة عن إشارة رباعي متيل السيلان. ولا يقاس هذا الفرق ـ الانزياح الكيميائي ـ بالغاوس، كما يمكن أن نتوقع، بل بواحدات التواتر المكافئ (تذكر $\nu = \gamma H_0/2\pi$)، الذي يقسم على تواتر المطياف المستخدم. ولذلك ومن أجل مطياف يعمل عند 60 MHz أي عند 60×10^6Hz:

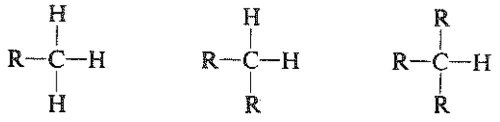
$$\delta = \frac{\text{الانزياح الملاحظ (Hz)} \times 10^6}{60 \times 10^6 \text{ (Hz)}}$$

يتحدد الانزياح الكيميائي للبروتون، إذاً، بالبيئة الالكترونية للبروتون، ففي جزيء معين تمتلك البروتونات ذات البيئات المختلفة ـ بروتونات غير متكافئة ـ انزياحات كيميائية مختلفة.

كما تمتلك البروتونات ذات البيئة المتماثلة ـ بروتونات متكافئة ـ الانزياح الكيميائي نفسه. (وكذلك تفعل البروتونات ذات البيئات المتخايلة في المرآة ـ البروتونات المتخايلة) وقد رأينا سابقاً ماذا يعني تكافؤ البروتونات بتعابير البنية الجزيئية.

ولقد وجد، إضافة لما سبق، أن بروتوناً ذو بيئة خاصة يظهر الانزياح الكيميائي نفسه مهما كان الجزيء الذي

يكون جزءاً منه (انظر الجدول 4.17). خذ، على سبيل المثال أصناف الهيدروجينات المألوفة: الأولية والثانوية والثالثية. ففي غياب متبادلات أخرى قريبة يحدث الامتصاص حول القيم التالية:

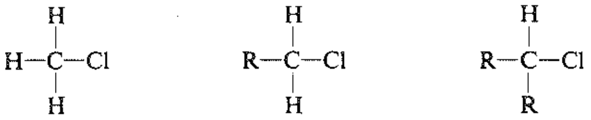


δ 0.9   δ 1.3   δ 1.5

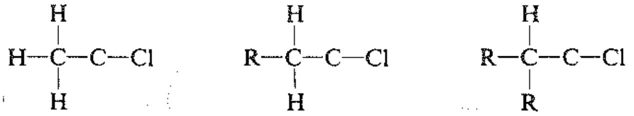
وتختلف جميع هذه البروتونات عن البروتونات العطرية التي بسبب نزع الحجب القوي الناجم عن دوران الالكترونات π (انظر الشكل 9.17) تمتص بعيداً في الحقل المنخفض:

Ar–H δ 6 – 8.5

يسبب ربط كلور إلى الكربون الحامل للبروتون انزياحاً نحو الحقل المنخفض. وإذا كان الكلور مرتبطاً إلى الكربون الأبعد مرة واحدة عن الكربون الحامل للبروتون كان ثمة انزياح نحو الحقل المنخفض ولكن أضعف كثيراً في هذه الحالة.



δ 3.0   δ 3.4   δ 4.0

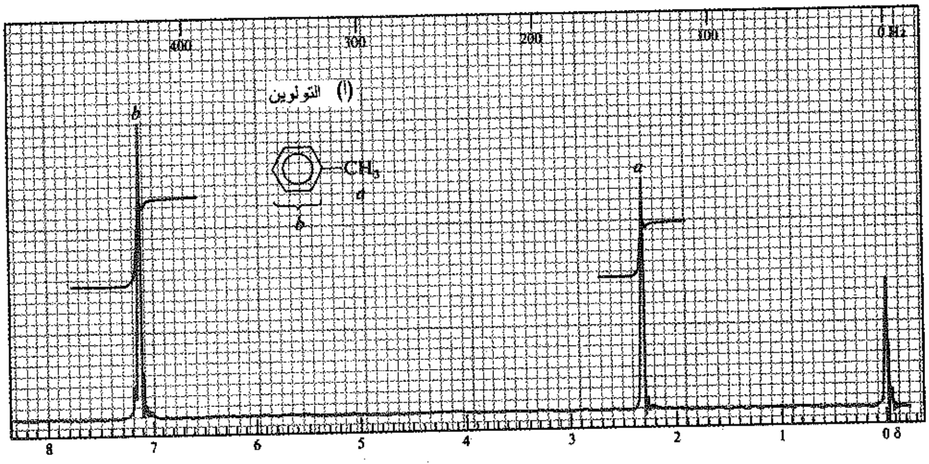


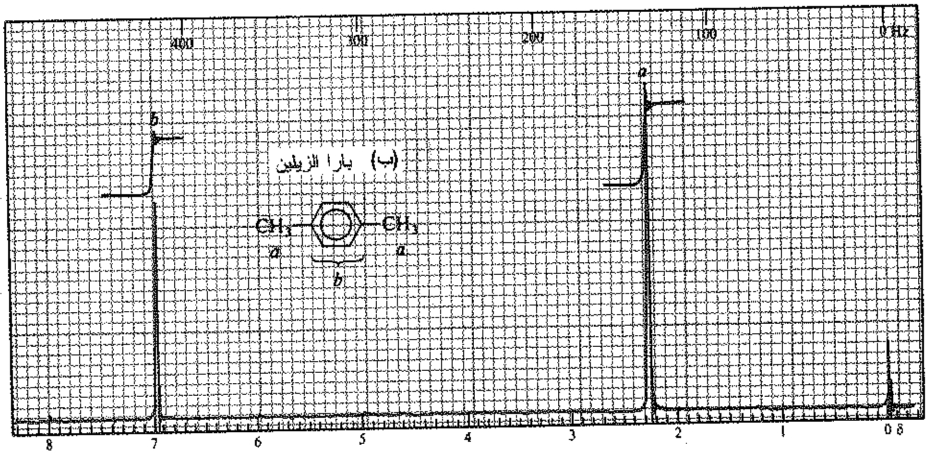
δ 1.5   δ 1.7   δ 1.6

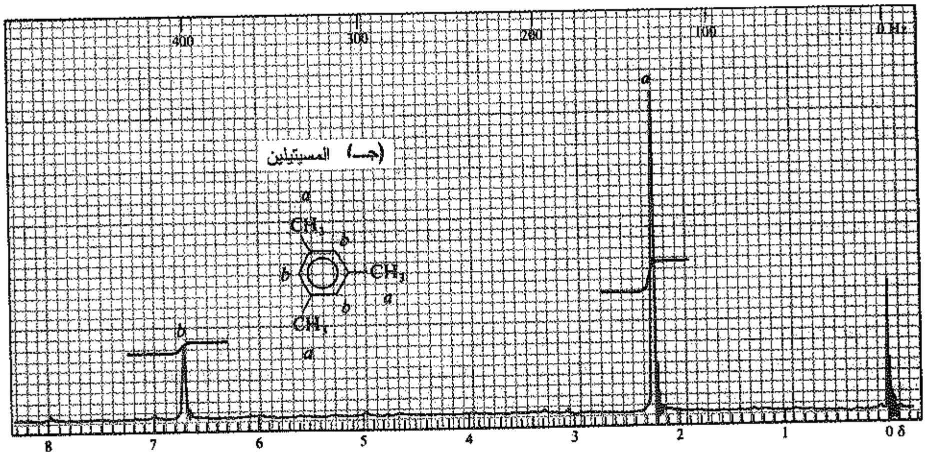
ويسبب اثنان من الكلور انزياحاً أعظم نحو الحقل المنخفض. كما أن الهالوجينات الأخرى تظهر تأثيراً مماثلاً.

الانزياح نحو الحقل المنخفض الذي يسببه الكلور هو ما يمكن أن نتوقعه من تأثيره التحريضي: فالسحب الالكتروني يخفض الكثافة الالكترونية في جوار البروتون ولذلك يسبب نزع الحجب. وكذلك يسبب الأكسجين الكهرسلبي في الأغوال والإيترات نزع حجب مماثل، كما نرى في الجدول 4.17. ويكون تاثير المتبادل في الانزياح الكيميائي، من غير ريب، المحصلة الصافية لعدد من العوامل؛ سنلاحظ في أغلب الأحيان انزياحات كيميائية تشير بقوة إلى أن التأثير التحريضي هو، على الأقل، واحد من العوامل الفاعلة.

توضح أطياف NMR (الشكل 10.17) لألكيل البنزينات: التولوين وبارا الزيلين والمسيتيلين النقاط التي قد بحثناها. ففي كل طيف توجد إشارتان: واحدة تعود إلى بروتونات السلسلة الجانبية وأخرى تعزى إلى بروتونات الحلقة. (وهنا كما في بعض ـ وليس معظم ـ المركبات العطرية تمتلك البروتونات أورتو وميتا وبارا انزياحات كيميائية متماثلة تقريباً).







الشكل 10.17 : طيف NMR**: الانزياح الكيميائي. (أ) التولوين، (ب) بارا الزيلين، (جـ) المسيتيلين.**

الجدول 4.17 : الانزياحات الكيميائية البروتونية المميزة

نوع البروتون		الانزياح الكيميائي δ، ppm
حلقي البروبان		0.2
أولي	RCH_3 (RC–H مع ذرتي H)	0.9
ثانوي	R_2CH_2	1.3
ثالثي	R_3C–H	1.5
فينيلي	C=C–H	5.9 - 4.6
أسيتيليني	C≡C–H	3 - 2
عطري	Ar–H	8.5 - 6
بنزيلي	Ar–C–H	3 - 2.2
ألليلي	C=C–C–H	1.7
فلوريدات	H–C–F	4.5 - 4
كلوريدات	H–C–Cl	4 - 3
بروميدات	H–C–Br	4 - 2.5
يوديدات	H–C–I	4 - 2
كحولات	H–C–OH	4 - 3.4
إيترات	H–C–OR	4 - 3.3
إسترات	RCOO–C–H	4.1 - 3.7
إسترات	H–C–COOR	2.2 - 2
حموض	H–C–COOH	2.6 - 2
مركبات كربونيلية	H–C–C=O	2.7 - 2
ألدهيدي	RC(H)=O	10 - 9
هيدروكسيلي	RO–H	5.5 - 1
فينولي	ArO–H	12 - 4
إينولي	C=C–O–H	17 - 15
كربوكسيلي	RCOO–H	12 - 10.5
أمينو	RNH_2 (RN–H مع H)	5 - 1

وتظهر بروتونات الحلقة، في كل طيف، الامتصاص المنخفض الحقل الذي قلنا أنه مميز للبروتونات العطرية. والامتصاص ليس فقط في الحقل المنخفض بل يكون عند قوة حقل متماثلة تقريباً من أجل المركبات الثلاثة: عند δ7.17 و7.05 و6.78. (وهذه القيم ليست متماثلة تماماً طالما أن بيئات البروتونات العطرية ليست نفسها تماماً في المركبات الثلاثة).

وتكون بروتونات السلسلة الجانبية ـ البروتونات البنزيلية ـ في كل مركب من المركبات الثلاثة قريبة من الحلقة قرباً كافياً يجعلها تستشعر، قليلاً، تاثير نزع الحجب الذي تسببه البروتونات π (الشكل 9.17) ومن ثم فإنها تمتص في الحقل المنخفض بعيداً بعض الشيء عن بروتونات الألكيل الاعتيادية: عند δ2.32 و 2.30 و 2.25. وتكون بيئة بروتونات السلسلة الجانبية في كل المركبات الثلاثة، متماثلة تقريباً وكذلك تكون الانزياحات الكيميائية.

ويظهر التماثل في البنية بين هذه الألكيل بنزينات الثلاثة في التماثل في أطياف NMR لها. ويوجد كذلك اختلاف رئيس في بناها ـ هو الاختلاف في عدد البروتونات العطرية وبروتونات السلسلة الجانبية ـ وكما سنرى في الفقرة التالية

يكون هذا ظاهراً في الاختلاف الرئيس في أطياف NMR لها.

الانزياح الكيميائي شيء صميمي في طيف NMR، إذ أنه، بسبب انفصال قمم الامتصاص التي تعزى إلى البروتونات المختلفة الموجودة في الجزيء، يوحي بجميع الملامح الأخرى للطيف. ولكن لا تمتلك القيم العددية للانزياحات الكيميائية، على الرغم من أهميتها، الأهمية المهيمنة التي تمتلكها تواترات الامتصاص في الطيف تحت الأحمر. وفي دراستنا لـ NMR سوف نبتعد كثيراً عن الريبة التي ترافق محاولات المبتدئين عند تحديد عصائب الامتصاص تحت الأحمر بدقة؛ وفي الوقت نفسه ثمة مجموعة أكبر من المفاهيم التي علينا أن تعلمها ـ وقد نجد هذه المفاهيم، بمستوانا الحالي، أكثر إقناعاً وعقلانية وأكثر إثارة.

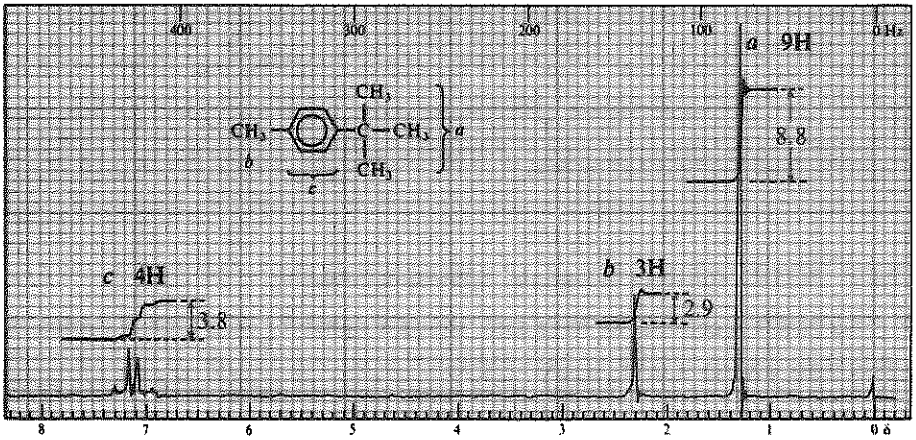
12.17 NMR. مساحة القمة والإحصاء البروتوني NMR. Peak area and proton counting

دعونا ننظر ثانية إلى أطياف NMR (الشكل 10.17) للتولوين وبارا الزيلين والمسيتيلين ونركز انتباهنا، هذه المرة، ليس على مواضع الإشارات، بل على الشدات النسبية لهذه الإشارات، كما هو مبين من حجم قمم الامتصاص.

نرى، من النظرة الأولية إلى ارتفاع القمم، أن القمة في الحقل العالي من أجل بروتونات السلسلة الجانبية تكون أصغر من القمة في الحقل المنخفض من أجل البروتونات العطرية وذلك في حالة التولوين، وتكون أكبر قليلاً في حالة بارا الزيلين وأكبر بشكل ملحوظ في حالة المسيتيلين. وتبين، المقارنة الأكثر دقة، اعتماداً على المساحات الموجودة تحت القمم، أن القمم من أجل بروتونات السلسلة الجانبية والعطرية تمتلك قياسات وفق النسب: 5:3 من أجل التولوين؛ و 2:3 (أو 4:6) من أجل بارا الزيلين؛ و 1:3 (أو 3:9) من أجل المسيتيلين.

يوضح هذا الأمر صفة عامة في كل أطياف NMR: تكون المساحة الواقعة تحت إشارة NMR متناسبة طرداً مع عدد البروتونات التي تعطي هذه الإشارة.

ليس مستغرباً أن يكون الأمر كذلك. فإمتصاص كل كوانتوم من الطاقة يعزى تماماً إلى الشيء نفسه: نقف البروتون عالياً في الحقل المغناطيسي المؤثر نفسه. وكلما كان نقف البروتونات أكثر كانت الطاقة الممتصة أكبر وكانت المساحة الموجودة تحت قمة الامتصاص أكبر.



الشكل 11.17 : طيف NMR **لـ بارا ثالثي بوتيل التولوين. الإحصاء البروتوني**

تكون نسبة ارتفاع الدرجات c:b:a كما يلي:

$$3.9:3.0:9.0 \approx 1.3:1.0:3.0 \approx 3.8:2.9:8.8$$

بشكل آخر، بما أن الصيغة الجزيئية $C_{11}H_{16}$ معروفة يكون:

$$\frac{16H}{15.5\ \text{واحدة}} = 1.03H\ \text{في كل وحدة}$$

$9.1 = 8.8 \times 1.03 = a$ $\quad$ $3.0 = 2.9 \times 1.03 = b$ $\quad$ $3.9 = 3.8 \times 1.03 = c$

نجد، بأي من الطريقتين: a، 9H؛ b، 3H؛ c، 4H.

تقع الـ c 4H (δ7.1) في المجال العطري وتشير إلى بنزين ثنائي الاستبدال - C_6H_4 -. وتمتلك الـ b 3H (δ2.28) انزياحاً متوقعاً من أجل البروتونات البنزيلية وتشير إلى $CH_3-C_6H_4-$. ويبقى C_4H_9، التي، ينبغي أن تكون، من منظور 9H a (δ1.28)، $-C(CH_3)_3$: وبما أن هذه البروتونات أبعد مرة واحدة عن الحلقة، فإن انزياحها يكون الانزياح الطبيعي من أجل الزمرة الألكيلية. فالمركب هو إذاً ثالثي بوتيل التولوين (وهو حقيقة المماكب بارا، كما هو مبين من نموذج الامتصاص للبروتونات العطرية).

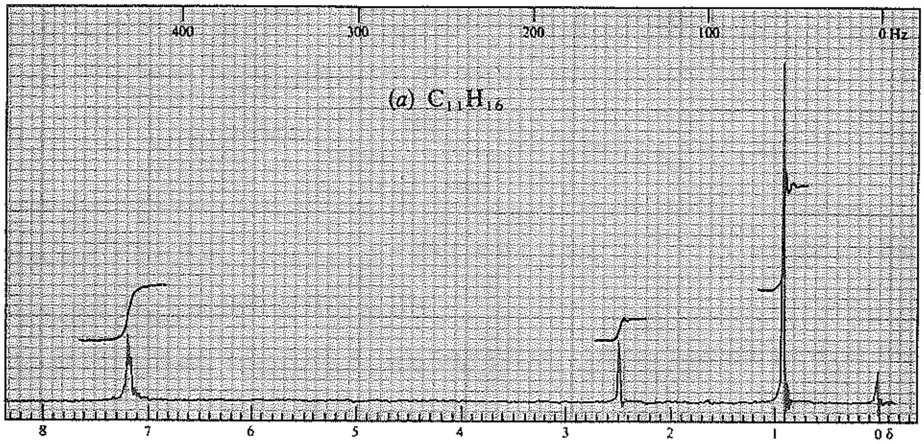
تقاس المساحات الموجودة تحت إشارات NMR بمكامل الكتروني وتعطى هذه المساحات، في أغلب الأحيان، على صحيفة الطيف على شكل منحني متدرج؛ وتكون ارتفاعات الدرجات متناسبة مع مساحات القمم. وتكون صحيفة NMR مرسومة على شكل مجرات صغيرة ونستطيع، بصورة ملائمة، تقدير ارتفاع الدرجات، ببساطة، بصورة ملائمة، وذلك بإحصاء المربعات. ونحصل على مجموعة من الأعداد لها نسبة أعداد بروتونات الأنواع المختلفة نفسها. ونحول هذه المجموعة من الأعداد إلى مجموعة من أصغر الأعداد الكاملة تماماً كما فعلنا عند حساب الصيغ التجريبية (الفقرة 29.2. فعدد البروتونات التي تعطي الإشارة يكون مساوياً إلى العدد الكامل من أجل الإشارة - أو بعض مضاعفاته. انظر، على سبيل المثال الشكل 11.17.

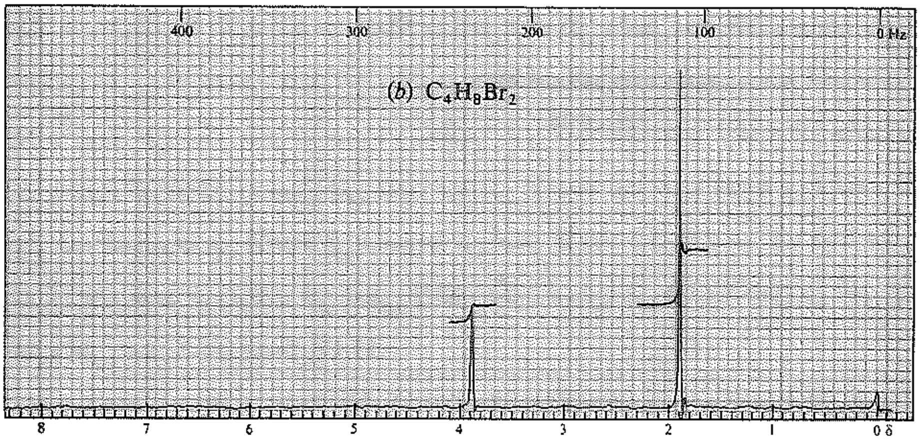
نأخذ أي طرق مختصرة نستطيع أخذها، فإذا كنا نعرف الصيغة الجزيئية ومن ثم العدد الكلي من البروتونات فإننا نستطيع، من مجموع ارتفاعات الدرجات، حساب عدد المربعات لكل بروتون. وإذا كنا نعتقد بوجود صفة بنيوية معينة تعطي إشارة متميزة - بروتون ألدهيدي (CHO–) أو كربوكسيلي (COOH–)، على سبيل المثال، يعطي قمة بعيداً في الحقل المنخفض - فإننا نستطيع استخدام ارتفاع هذه الدرجة كنقطة بداية.

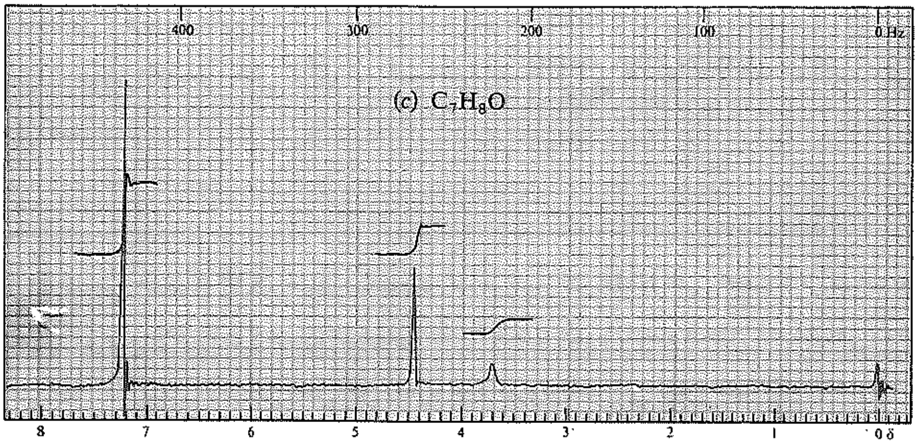
يعطينا حل المسألتين التاليتين بعض الرأي عن المساعدة الضخمة التي يقدمها «الإحصاء البروتوني» بـ NMR في تصميم بنية مركب.

مسألة 11.17 عد إلى المسألة 8.17، حيث استنتجت عدد إشارات NMR التي تعطيها مركبات عديدة. اذكر، حيث تستطيع، مواضع الإشارات (حسب تسلسلها عندما يذهب المرء باتجاه الحقل المنخفض) وقيم δ التقريبية المتوقعة من أجل كل منها. اذكر من أجل كل إشارة عدد البروتونات التي تنبثق عنها هذه الإشارة.

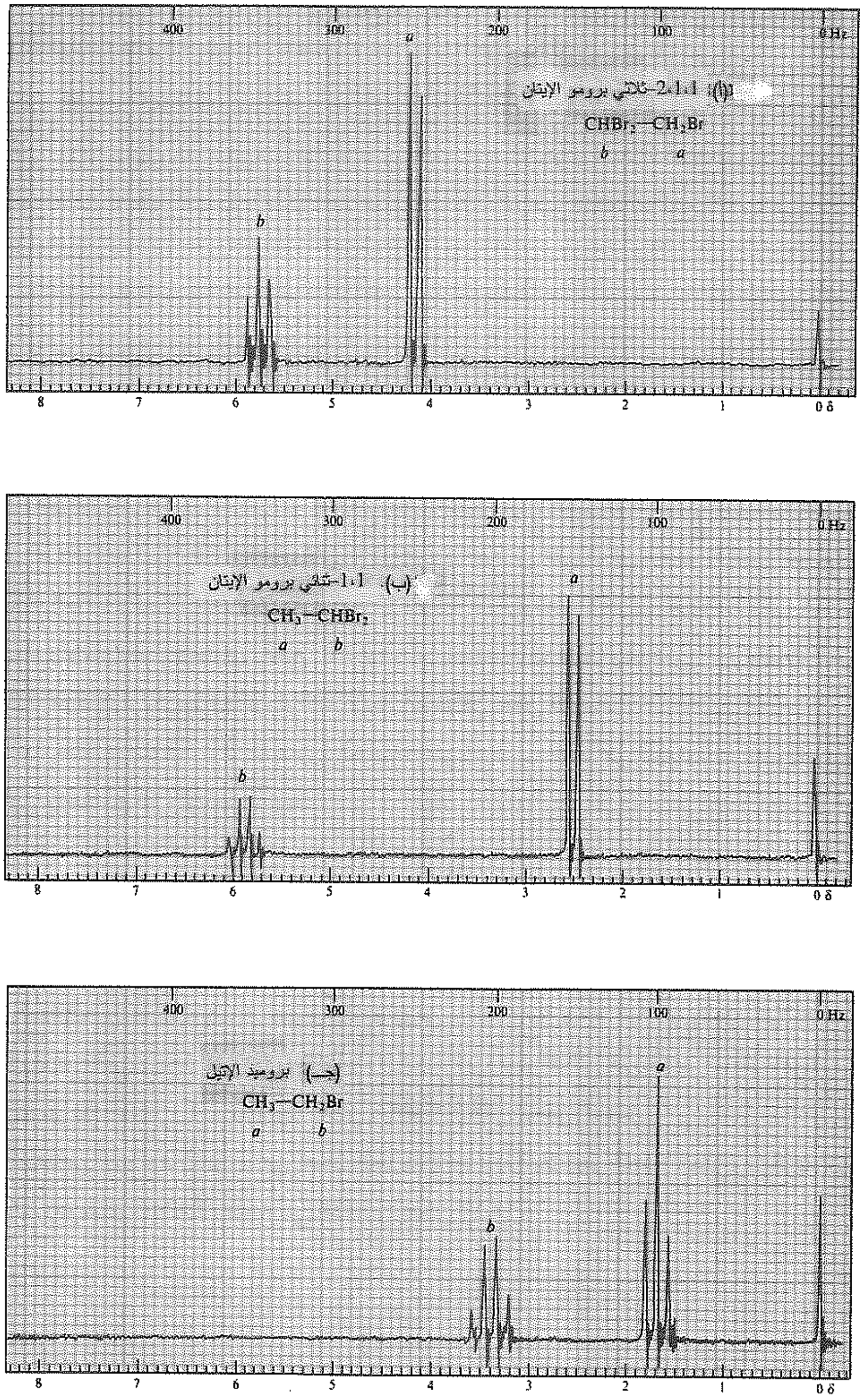
المسألة 12.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع الأطياف NMR المبينة في الشكل 12.17.







الشكل 12.17 : طيف NMR **من أجل المسألة 12.17.**



الشكل 13.17 : طيف NMR: تفرق الإشارات. (أ) 2،1،1-ثلاثي برومو الإيثان، (ب) 1،1-ثنائي برومو الإيثان، (جـ) بروميد الإتيل.

NMR 13.17. تفرق الإشارات. التزاوج السبين - السبيني

NMR. Splitting of signals. Spin – spin coupling

يظهر طيف NMR، كما قلنا، إشارة من أجل كل نوع من البروتونات الموجودة في الجزيء: والأطياف القليلة التي تفحصناها حتى الآن تمتلك هذا الشيء. وإذا نظرنا إلى أبعد من ذلك نرى مباشرة أن معظم الأطياف تكون - أو تظهر - أكثر تعقيداً من ذلك. ويظهر الشكل 13.17، على سبيل المثال، أطياف NMR لثلاثة مركبات هي:

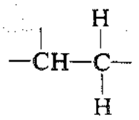
$CH_3–CH_2Br$	$CH_3–CHBr_2$	$CH_2Br–CHBr_2$
بروميد الإتيل	1،1-ثنائي برومو الإيتان	1،1،2-ثلاثي برومو الإيتان

يحتوي كل من هذه المركبات الثلاثة على نوعين من البروتونات؛ لكن بدلاً من قمتين تظهر أطياف هذه المركبات خمس وست وسبع قمم على الترتيب.

ماذا يعني هذا التعقيد في القمم؟ وكيف ينشأ، وماذا يخبرنا عن بنية الجزيء؟

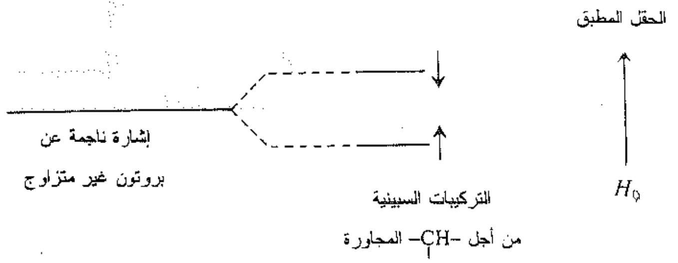
والجواب هو أننا نلاحظ تفرق إشارات NMR الناجم عن التزاوج السبين - السبيني. فالإشارة التي نتوقعها من كل مجموعة من البروتونات المتكافئة لا تظهر على شكل قمة واحدة بل على شكل مجموعة من القمم. ويعكس التفرق بيئة البروتونات الماصة؛ ليس بالنسبة للالكترونات بل بالنسبة للبروتونات الأخرى القريبة. فالأمر كما لو أننا يمكننا أن نجلس على البروتون وننظر حولنا في جميع الاتجاهات: نستطيع أن نرى ونحصي البروتونات المرتبطة إلى ذرات الكربون التالية لذرة كربوننا. ونرى البروتونات الأبعد أيضاً، في بعض الأحيان.

دعونا نأخذ حالة ذرات الكربون المجاورة الحاملة، على الترتيب، شفعاً من البروتونات الثانوية وبروتوناً ثالثياً ونهتم أولاً بامتصاص واحد من البروتونات الثانوية:



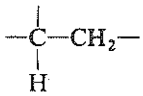
فالحقل المغناطيسي الذي يشعر به البروتون الثانوي في لحظة معينة يزداد قليلاً أو ينقص قليلاً حسب اللف الذاتي (السبين) للبروتون الثالثي المجاور: يزداد إذا حدث وكان البروتون الثالثي في تلك اللحظة مرتصفاً باتجاه الحقل المطبق؛ أو ينقص إذا حدث وكان البروتون الثالثي مرتصفاً بعكس الحقل المطبق.

ويكون امتصاص البروتون الثانوي، في نصف الجزيئات منزاحاً قليلاً نحو الحقل العالي. وتكون الإشارة متفرقة إلى إشارتين: ثنائية (دوبليت doublet) متساويتي الشدة (الشكل 14.17).

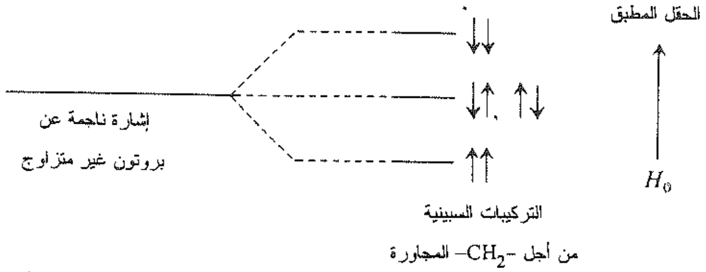


الشكل 14.17 : التزاوج السبين - السبيني، يعطي التزاوج مع بروتون واحد ثنائية 1:1.

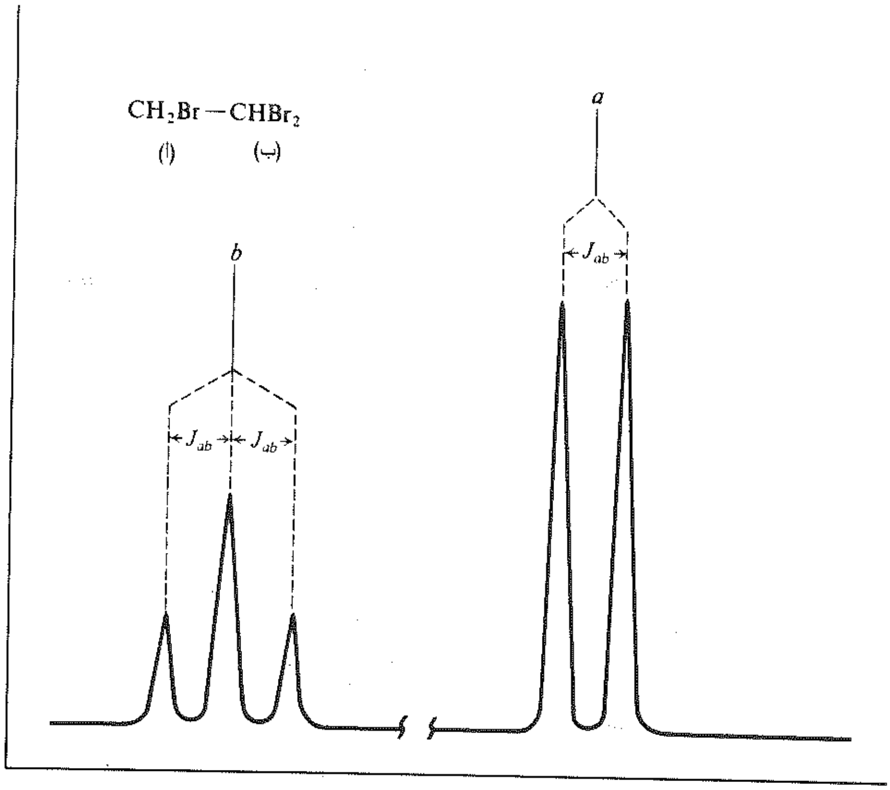
ماذا يمكن أن نقول، الآن، عن امتصاص البروتون الثالثي؟



إنه يتأثر، بدوره، بسببين البروتونين الثانويين المجاورين. ويوجد، الآن، بروتونان ينبغي أخذ ارتصافهما في الحقل المطبق بالحسبان. ثمة أربع تركيبات متساوية الاحتمالية للرصف السبيني من أجل هذين البروتونين اثنتان منهما متكافئتان. ولذلك يشعر البروتون الثالثي، في أية لحظة، بواحد من ثلاثة حقول وتتفرق إشارته إلى ثلاث قمم متساوية التباعد: ثلاثية (ترييليت triplet) ذات شدات قمم نسبية 1:2:1 تعكس مجموع الاحتمالية (المزدوجة) للرصف السبيني (الشكل 15.17).



الشكل 15.17 : التزاوج السبين - السبيني. يعطي التزاوج مع بروتونين ثلاثية (ترييليت) 1:2:1



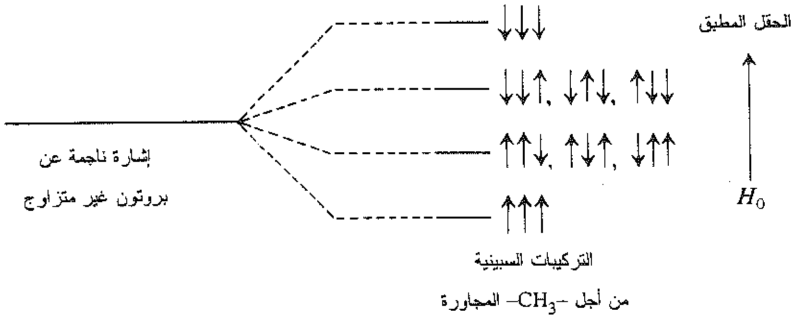
الشكل 16.17 : التفرق السبين - السبيني. تتفرق الإشارة (أ) إلى ثنائية بسبب التزاوج مع بروتون واحد؛ وتتفرق الإشارة (ب) إلى ثلاثية بسبب التزاوج مع بروتونين. ويكون التباعد واحداً في كلتا المجموعتين (J_{ab}).

يبين الشكل 16.17 طيف NMR مرسوماً على نحو مثالي ويعزى إلى المجموعة $-CH-CH_2-$. ونرى في هذا الطيف ثنائية 1:1 (تعود إلى $-CH_2-$) وثلاثية 1: 2: 1 (تعود إلى $CH-$). وتكون المساحة الكلية (لكلا القمتين) الموجودة تحت الثنائية أكبر مرتين من المساحة الكلية (لجميع القمم الثلاثة) للثلاثية لأن الثنائية تنجم عن امتصاص عدد من البروتونات أكبر مرتين من عدد بروتونات الثلاثية.

يبين لنا قليل من القياس أن انفصال القمم (ثابت التزاوج J، الفقرة 14.17) في الثنائية يكون مماثلاً تماماً لانفصال القمم في الثلاثية. (يكون التزاوج السبين - السبيني شأناً متبادلاً، فتأثير البروتونين الثانويين في البروتون الثالثي ينبغي أن يكون متماثلاً تماماً مع تأثير البروتون الثالثي في البروتونين الثانويين). وحتى لو ظهرت هاتان القمتان في طيف معقد يشتمل على العديد من قمم الامتصاص، فإن انفصال القمم المتماثل سوف يخبرنا بأن هاتين الثنائية والثلاثية متعلقتان ببعضهما البعض: أي أن البروتونين اللذين يعطيان الثنائية والبروتون الذي يعطي الثلاثية تكون متزاوجة، ومن ثم فإنها تكون مرتبطة إلى ذرات كربون متجاورة.

لقد رأينا سابقاً أن إشارة NMR تكون متفرقة إلى ثنائية بتأثير بروتون قريب واحد وإلى ثلاثية بتأثير بروتونين (متكافئين) قريبين. فما هو التفريق الذي نتوقع حدوثه بتأثير أكثر من بروتونين؟ نرى في الشكل 17.17 أن ثلاثة بروتونات متكافئة تفرق الإشارة إلى أربع قمم - رباعية (كوارتيت quartet) - ذات شدات من النمط 1:3:3:1.

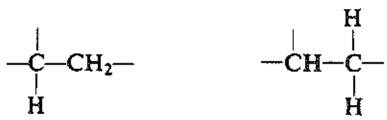
ويمكن، على وجه العموم، رؤية أن مجموعة من n بروتون متكافئ سوف تفرق إشارة NMR إلى $n+1$ قمة.



الشكل 17.17 : التزاوج السبين - السبيني. يعطي التزاوج مع ثلاثة بروتونات رباعية 1:3:3:1.

إذا عدنا مرة ثانية إلى الشكل 13.17 فإننا لم نعد نرى هذه الأطياف مشوشة. فلا نرى فيها الآن مجرد خمس أو ست أو سبع قمم، بل بدلاً من ذلك ندرك وجود ثنائية وثلاثية، أو ثنائية ورباعية، أو ثلاثية ورباعية. وتميز كل واحدة من هذه المتعددات من التباعدات الموجوة فيها ومن نمط شداتها المتناظر (1:1 أو 1:2:1 أو 1:3:3:1). فكل طيف يبين امتصاصاً يعزى إلى نوعين من البروتونات؛ لكنه يظهر بوضوح أمراً عظيماً أكثر من ذلك.

إذا ذكرنا أن مساحة القمة تعكس عدد البروتونات الماصة وأن تعددية التفريق تعكس عدد البروتونات المجاورة فإننا نجد في كل طيف ما نتوقعه تماماً. ففي طيف $CHBr_2-CH_2Br$ نرى:



ونرى في طيف $CH_3{-}CHBr_2$

ثنائية في الحقل العالي مساحتها: 3 و رباعية في الحقل المنخفض مساحتها: 1

ونرى في طيف $CH_3{-}CH_2Br$

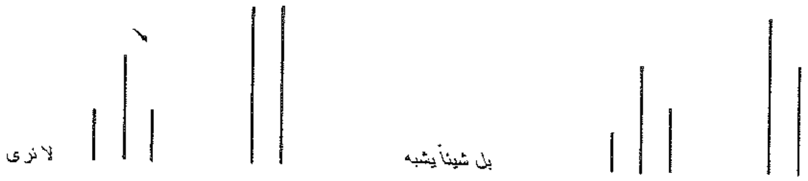
ثلاثية في الحقل العالي مساحتها: 3 و رباعية في الحقل المنخفض مساحتها: 2

ونرى الانزياحات الكيميائية التي تكون متلائمة مع تأثير نزع الحجب الذي تسببه الهالوجينات: ففي كل طيف، تمتص البروتونات الموجودة عند الكربون الحامل لعدد أكبر من الهالوجينات، أبعد في الحقل المنخفض (δ أكبر).

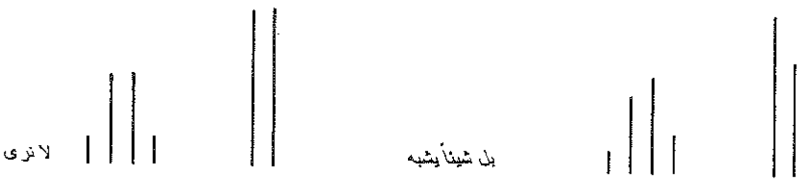
كما نرى، في كل طيف، أن التباعد بين القمم ضمن كل متعددة هو نفسه ضمن المتعددة الأخرى، وحتى في الطيف الذي يشتمل على العديد من القمم الأخرى نستطيع أن نلتقط هاتين المتعددتين باعتبارهما متزاوجتين.

وأخيراً، نرى صفة لم نناقشها بعد: فالمتعددات المختلفة لا تظهر التناظر التام الذي نسبناه إليها.

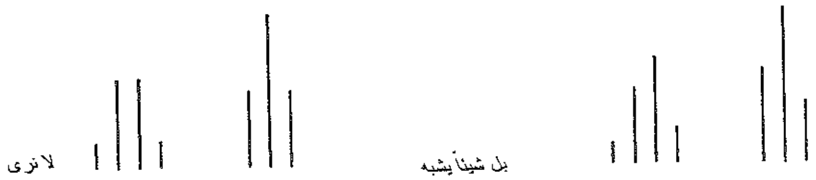
ففي الطيف (أ)



وفي الطيف (ب)



وفي الطيف (جـ)

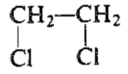


وتكون القمم الداخلية، في كل حالة ـ القمم الأقرب إلى بعضهــا، فـي المتعددتيـن المتزاوجتين ـ أكـبر مـن القمـم الخارجية.

لا يتوقع أن تكون المتعددات تامة التناظر إلا عندما يكون انفصال هذه المتعددات فيما بينها أكـبر كثـيراً نسـبة إلـى الانفصال ضمن المتعددات ـ ويحدث ذلك عندمـا يكـون الانزيـاح الكيميـائي أكـبر كثـيراً مـن ثـابت الـتزاوج (الفقـرة 14.17). والأنماط التي شاهدنا هنا هي الأنماط الشائعة المشاهدة كثيراً وهي مفيدة في استعراض المتعددات: نعرف في أية جهة ـ نحو الحقل العالي أم نحو الحقل المنخفض ـ نبحث عن المتعددة الثانية.

لم نجب بعد عن سؤال أساسي جداً: ما هي البروتونات الموجودة فـي الجـزيء التـي تسـتطيع الـتزاوج؟ يمكـن أن نلاحظ التفرق السبين ـ السبيني فقط بين البروتونات غير المتكافئة المتجاورة. ونقصد بالبروتونات غـير المتكافئـة تلـك البروتونات التي تمتلك انزياحات كيميائية مختلفة وقد ناقشنا هذا الأمر سابقاً (الفقرة 11.17). كما نقصد بالبروتونات عند الذرات الكربونية المتجاورة، كما في الأمثلة التي نظرنا إليها منذ قليل (الشكل 13.17)؛ وفي بعض الأحيان، يمكن أن تتزاوج البروتونات الأبعد عن بعضها ولا سيما إذا تداخلت الروابط π. (إذا كـانت البروتونـات عنـد الكربـون نفسه غير متكافئة ـ كما هي عليه الحال في بعض الأحيان ـ فإنها يمكن أن تتزاوج).

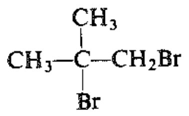
ولا نلاحظ تفريقاً يعزى إلى التزاوج بين البروتونات التي تؤلف الزمرة CH_3– نفسها. كذلك لا نلاحظ تفرقاً يرجـع إلى التزاوج بين البروتونات الموجودة عند C–1 و C–2 في 2،1–ثنائي كلورو الإيتان على الرغم من أنهـا موجـودة عنـد كربونين مختلفين فهي متكافئة أيضاً.



لا يوجد تفريق

2،1–ثنائي كلورو الإيتان

وكذلك لا نلاحظ تفريقاً في طيف 2،1–ثنائي برومو–2–متيل البروبان، بين بروتونات المتيل الستة الموجودة مـن



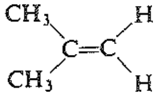
لا يوجد تفريق

2،1–ثنائي برومو–2–متيل البروبان

جهة وبروتونات $-CH_2-$ الموجودة من جهة أخرى فهذه البروتونات غير متكافئة وتعطي إشارتي NMR مختلفتين، لكن هذه البروتونات غير موجودة عند ذرات كربونية متجاورة ولا تؤثر سبيناتها في بعضها بعضاً (تأثيراً ملموسـاً). ويشـتمل

طيف NMR على إشارتين نسبة مساحة القمم فيها 1:3 (أو 2:6). كما أننا لا نلاحظ تفريقاً للسبب نفسه، يعود إلى التزاوج بين الحلقة والسلسلة الجانبية في بنزينات الألكيل (الشكل 10.17).

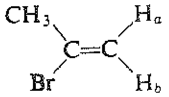
لا نشاهد تفريقاً بين البروتونين الفينيليين الموجودين في إيزو البوتيلين لأنهما متكافئين.



لا يوجد تفريق

إيزو البوتيلين

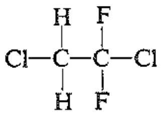
ويمكن من جهة ثانية أن نرى تفريقاً بين البروتونين الفينيليين الموجودين عند الكربون نفسه إذا كانا، كما في 2-برومو البروبن، غير متكافئين.



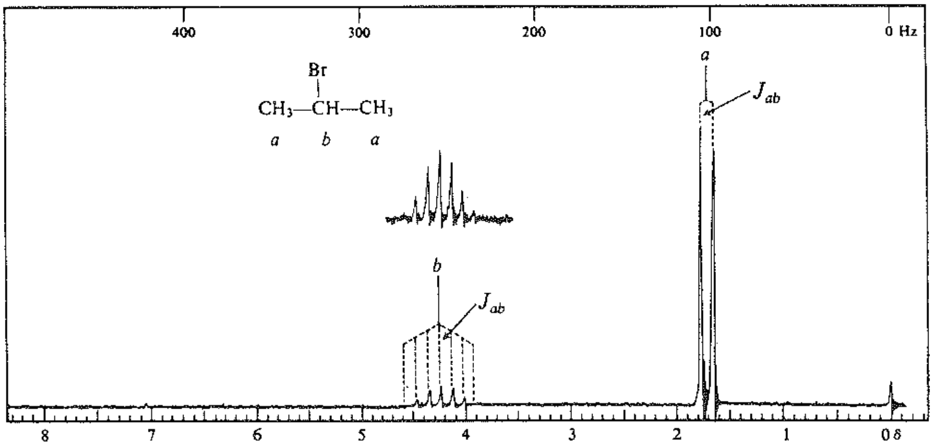
2-برومو البروبن

تمتلك نوى الفلور (^{19}F) خواصاً مغناطيسية من النوع نفسه الذي يمتلكه البروتون. ويعطي الفلور أطياف NMR لكنها تكون عند تواتر - أو تركيبة قوة حقل - مختلف تماماً عن تواتر البروتون. وتستطيع نوى الفلور أن تتزاوج ليس فقط مع بعضها بعضاً بل مع البروتونات أيضاً.

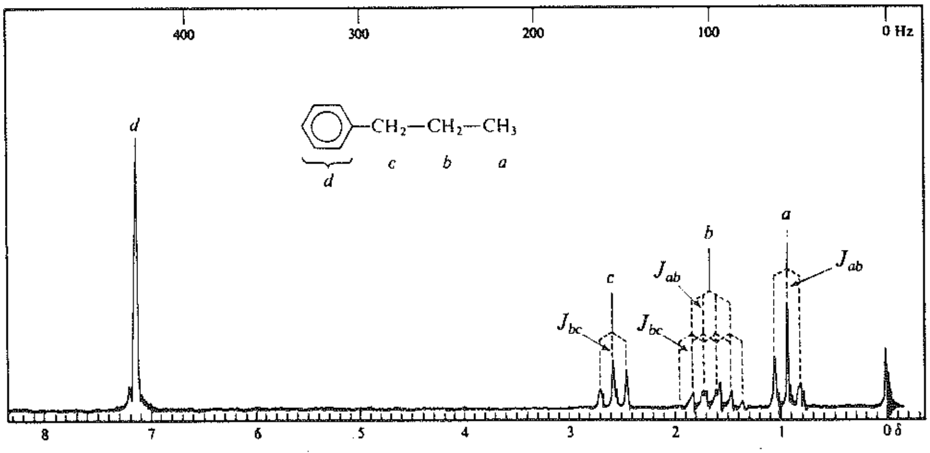
ولا يظهر امتصاص الفلور في طيف NMR البروتوني - فهو بعيد عن ذلك المجال - ولكن التفريق الذي يسببه الفلور في إشارات البروتون يمكن أن يرى. فإشارة البروتونين الموجودين في 1،2-ثنائي كلورو-1،1-ثنائي فلورو الإيتان تظهر، على سبيل المثال، على شكل ثلاثية 1:2:1 بتباعد بين القمم يبلغ 11 هيرتز. (ماذا تتوقع أن ترى في طيف NMR الفلوري؟).



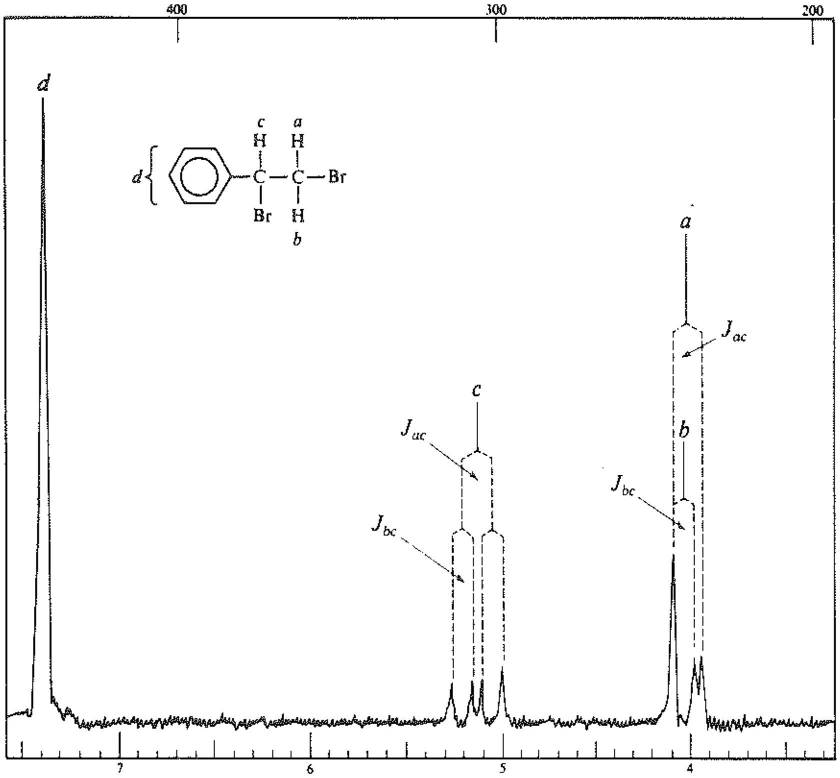
يوضح الشكلان 18.17 و19.17 والشكل 20.17 بعض أنواع التفريق الذي نصادفه في أطياف NMR.



الشكل **18.17** : طيف NMR لبروميد إيزو البروبيل. يظهر امتصاص بروتونات المتيل الستة H_a في الحقل العالي، ويكون متفرقاً إلى ثنائية بسبب البروتون المجاور الوحيد H_b. ويظهر امتصاص البروتون الوحداني H_b في الحقل المنخفض (بسبب التأثير التحريضي للبروم) ويتفرق إلى سباعية بسبب البروتونات الستة المجاورة ـ ويكون صعباً عادة مشاهدة القمم الخارجية الصغيرة.



الشكل **19.17** : طيف NMR لنظامي بروبيل البنزين. ونرى عندما نتحرك باتجاه الحقل المنخفض التسلسل المتوقع للإشارات a، البروتونات الأولية (3H)؛ b، البروتونان الثانويان (2H)؛ c، البروتونان البنزيليان (2H)؛ وd، البروتونات العطرية (5H). وتكون الإشارتان أ وجـ متفرقتان، كل منهما إلى ثلاثية بسبب البروتونين الثانويين H_b. والبروتونات الخمسة المجاورة للبروتونين الثانويين ـ ثلاثة بروتونات من جهة وبروتونان من الجهة الأخرى ـ ليست متكافئة، طبعاً؛ لكن ثوابت التزاوج، J_{ab} وJ_{ac} سداسية (5 + 1 قمة). وعلى أية حال فإن ثوابت التزاوج ليست متماثلة تماماً ويتضح ذلك من ازدياد عرض القمم الست.



الشكل 20.17 : طيف NMR لـ 2،1-ثنائي برومو-1-فنيل الإيثان. يعطي البروتونان المولدان للاتخايل H_a وH_b إشارتين مختلفتين تتفرق كل منهما إلى ثنائية بسبب H_c؛ وقد تطابقت مصادفة إشارتا الحقل المنخفض من الثنائيتين (لا يرى في الطيف المرسوم أعلاه تفريقاً يعزى إلى التزاوج بين H_a و H_b. ولكن لا يكون الأمر كذلك دائماً بل يظهر الطيف، في بعض الأحيان، هذا التزاوج؛ فتتفرق كل ثنائية إلى رباعية).

ويعزى نمط الخطوط الأربعة العائدة لـ c إلى التفريق المتتالي الذي يسببه H_a و H_b. (إذا كان J_{ac} و J_{bc} متساويين - كما يحدث عندما يكون H_a و H_b، على سبيل المثال، متكافئين - فإن القمتين الوسطيتين في c سوف تندمجان وتعطيان الثلاثية المشهورة 1:2:1).

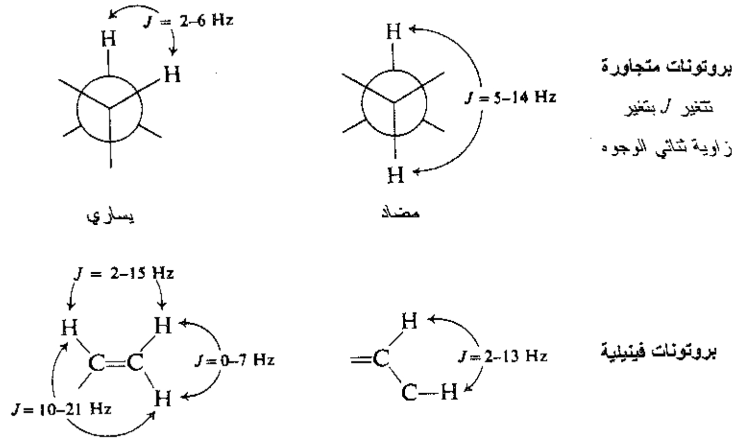
NMR. Coupling constants ثوابت التزاوج .NMR 14.17

تعد المسافة بين القمم في متعددة قياساً لنفاذ التزاوج السبين - السبيني وتدعى ثابت التزاوج، J.

والتزاوج (لا يشبه الانزياح الكيميائي) ليس شأناً من شؤون الحقول المغناطيسية المتحرضة. وتبقى قيمة ثابت التزاوج - مقاسة بالهيرتز - نفسها مهما كان الحقل المغناطيسي المطبق (أي مهما كان التواتر الراديوي المستخدم). واعتماداً على ما سبق، يختلف التفريق السبين - السبيني، طبعاً، عن الانزياح الكيميائي ويمكن تمييزهما، إذا لزم الأمر، اعتماداً على هذا الأساس: يسحب الطيف عند تواتر راديوي مختلف؛ ويقاس، بالهيرتز، انفصال القمم الناجم عن

التفريق فنجد أنه يبقى ثابتاً، أما انفصال القمم الناجم عن الانزياحات الكيميائية فإنه يتغير. (يبقى الانزياح الكيميائي ثابتاً، طبعاً، إذا قسمت قيمته العددية على التواتر الراديوي وبذلك يتحول إلى ppm).

وكما نستطيع أن نرى من الخلاصة التالية، يعتمد حجم ثابت التزاوج اعتماداً بارزاً على العلاقة البنيوية بين البروتونات المتزاوجة. فعلى سبيل المثال، يكون J، في أي إيتيلين مستبدل - أو في أي شفع مماكبات هندسية ــ أكبر بين البروتونات المفروقة منه بين البروتونات المقرونة؛ ويضاف إلى ذلك أن حجم J يغير كهرسلبية المتبادلات، بحيث يستطيع المرء أن يحدد التشكيل من دون امتلاك كلا المماكبين في يده.



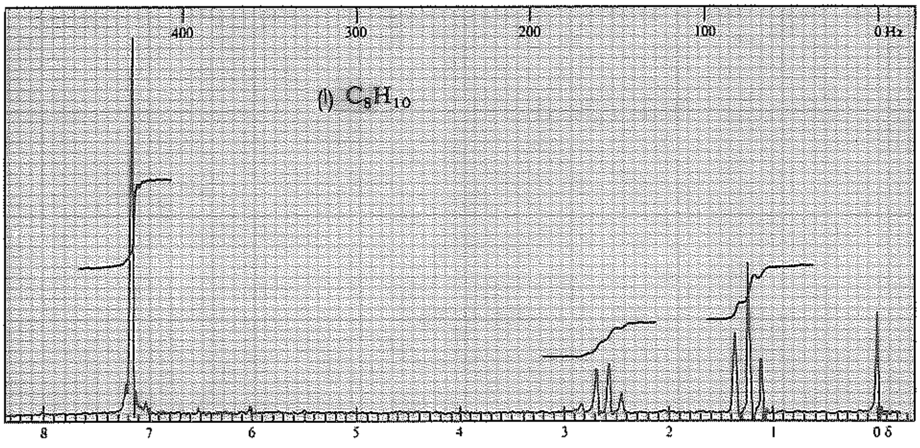
على الرغم من أننا سوف لن نبحث طويلاً في قيم ثوابت التزاوج فإننا نؤكد أنها يمكن أن تكون، بالنسبة للشخص الخبير، السمة الأعظم أهمية من سمات طيف NMR؛ فهي السمة التي تعطي تماماً نوع المعلومات التي يبحث عنها حول البنية الجزيئية.

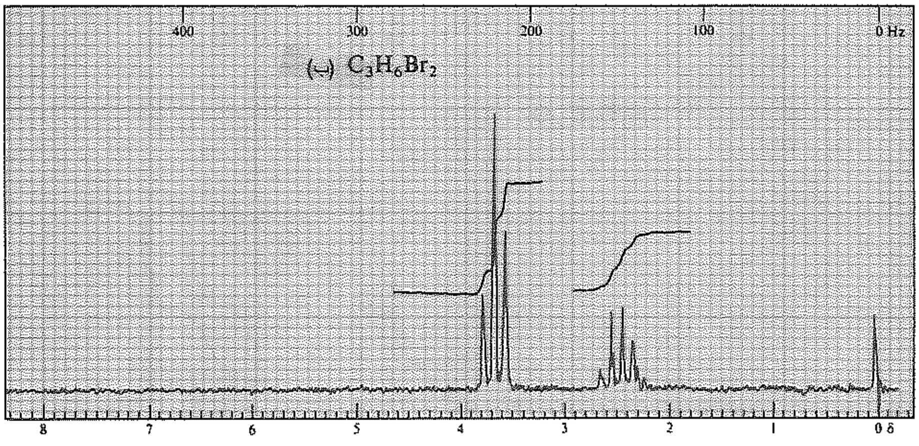
مسألة 13.17 عد إلى المسألة 11.17 واذكر حيث تستطيع، نوع التفريق المتوقع من أجل كل إشارة.

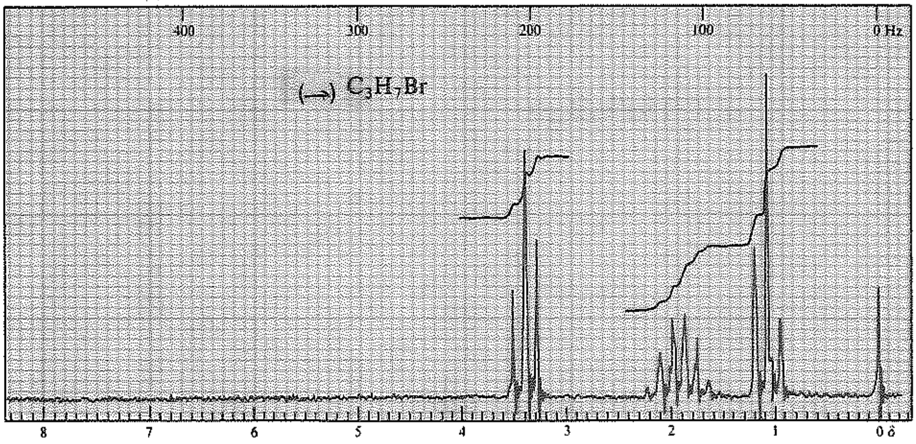
مسألة 14.17 لقد حللت بعض أطياف NMR في المسألة 12.17. هل غياب التفريق في هذه الأطياف يقودك الآن إلى تغيير أي من أجوبتك؟

مسألة 15.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل طيف من أطياف NMR المبينة في الشكل 21.17.

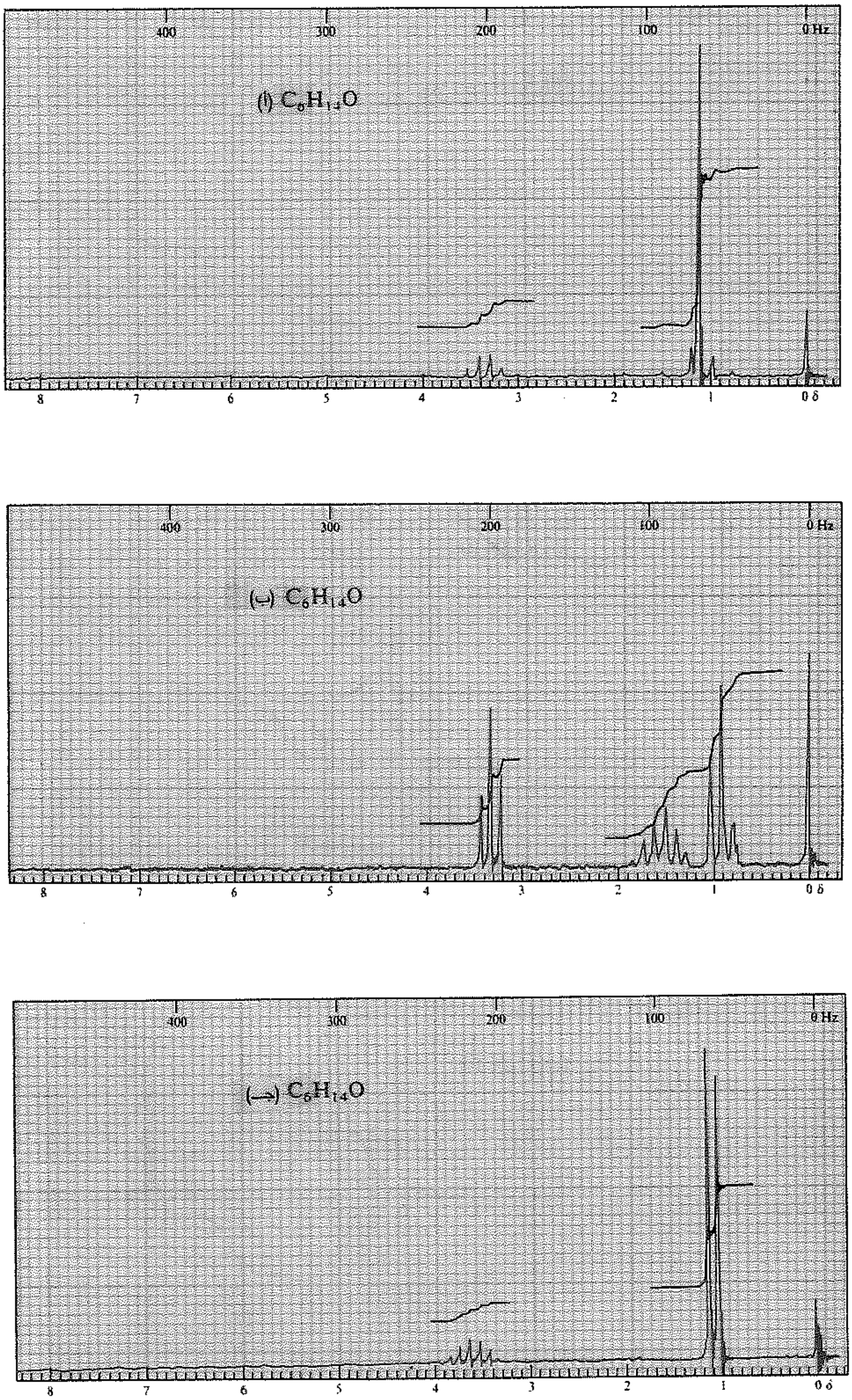
مسألة 16.17 أعط بنية أو بنى تلاءم مع كل طيف من أطياف NMR المبينة في الشكل 22.17 (إرشاد: انظر في الجزء (a) إلى الإشارة الموجودة في الحقل العالي بانتباه شديد).







الشكل 21.17 أطياف NMR من أجل المسألة **15.17**



الشكل 22.17 أطياف NMR البروتونية من أجل المسألة 16.17

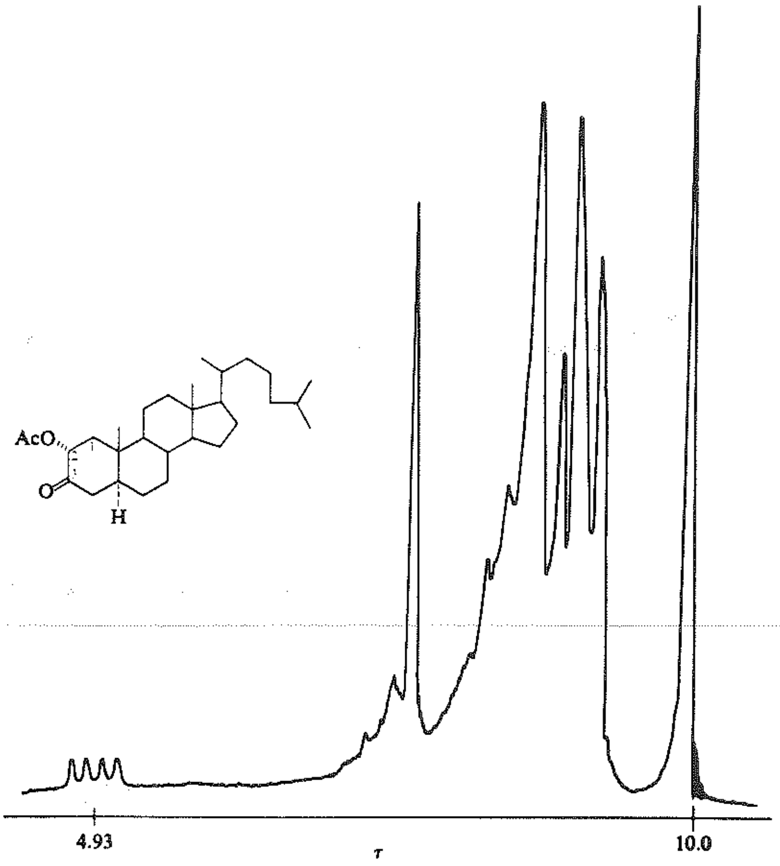
15.17 NMR. أطياف معقدة. الوسم بالديتيريوم

NMR. Complicated spectra. Deuterium labeling

تكون معظم الأطياف التي يبحثها الكيميائي العضوي أكثر تعقيداً بقدر ملحوظ من الأطياف الواردة في هذا الكتاب. فكيف تحلل هذه الأطياف؟

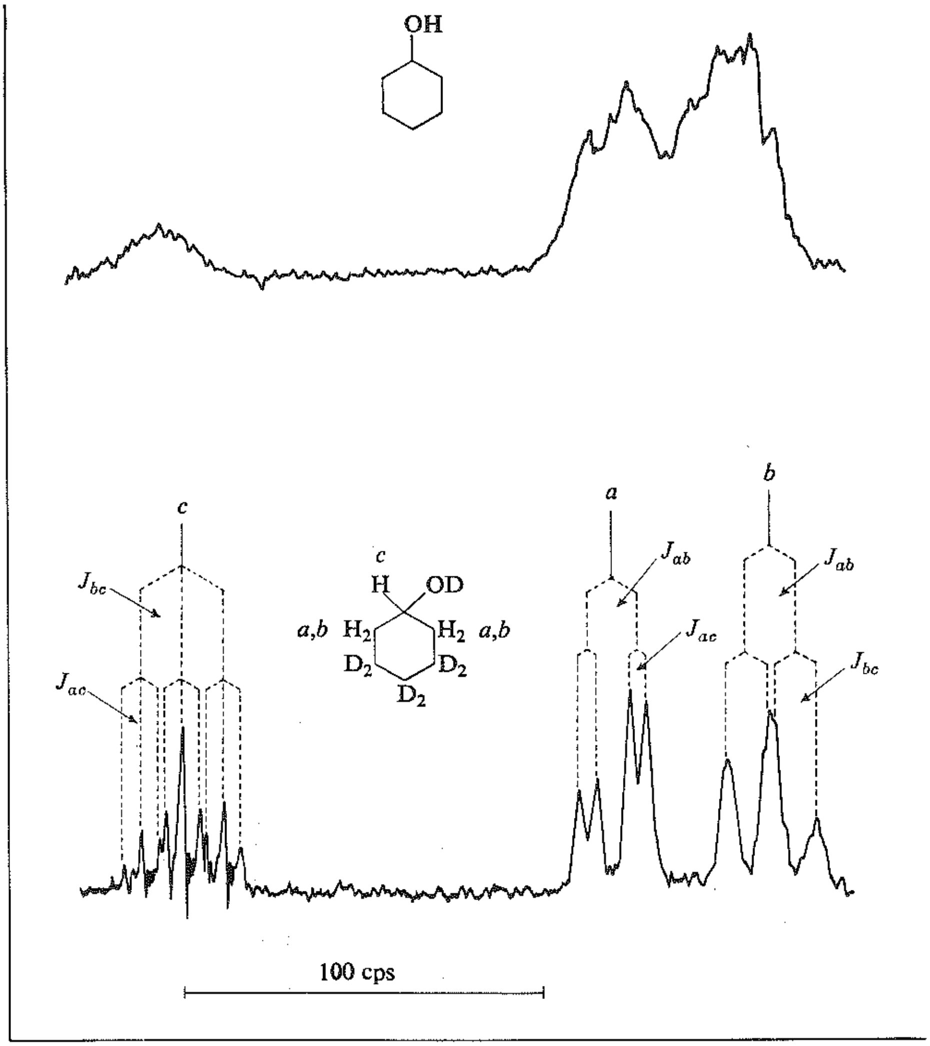
بداية، يظهر العديد من الأطياف عدداً كبيراً من القمم التي يمكن تحليلها كلية بالطرائق العامة نفسها التي سوف نستخدمها هنا، يحتاج الأمر إلى تدريب فقط.

ولا يكون التحليل الكامل، في العديد من الحالات، ضرورياً للعمل الذي بين أيدينا. فقد تجعل دلائل من أنواع أخرى البنى الممكنة محدودة العدد وكل ما هو مطلوب من طيف NMR هو الاختيار بين هذه البنى. وقد يكون كل ما نريده في بعض الأحيان، معرفة ما هو عدد أنواع البروتونات الموجودة - أو ربما ما هو عدد الأنواع وما هو عدد واحدة في شك من أمرها - مثلاً هل يحتوي الجزيء زمرتي متيل أم زمرة إتيل واحدة؟ - ويكون الجواب موجوداً في مجموعة من القمم القائمة واضحة بعيداً عن الإرباك العام. (انظر، على سبيل المثال، الشكل 23.17 الوارد لاحقاً).



Courtesy of *The Journal of the American Chemical Society*

الشكل 23.17 : طيف NMR لـ 2-α-أسيتوكسي الكوليستان-3-ون، استحصله ك. ل. وليمسون و و.س. جونسون من جامعتي ويسكونسين وستانفورد وتعزى القمم الأربع في الحقل المنخفض إلى البروتون الموجود عند C-2 الذي تتفرق إشارته تفرقاً متتالياً بتأثير البروتونين المحوري والاستوائي الموجودين عند C-1.



Courtesy of *The Journal of the American Chemical Society*

الشكل 24.17 : طيف NMR لحلقي الهكسانول (أعلى) و 3،3،4،4،5،5-سداسي ديتيريوحلقي الهكسانول (أسفل)، استحصله ف. أ. ل. أنيت من جامعة كاليفورنيا، لوس أنجلوس. وقد حذف الامتصاص والتفريق الذين تسببهما ستة بروتونات، ويمكن تحليل النمط المعزو إلى البروتونات الخمسة الباقية.

وتعطي مجموعات البروتونات المولدة للاتخايل H_a و H_b، إشارات مختلفة. تتفرق إشارة a تفرقاً متتالياً إلى ثنائيات بتأثير H_b (H_b واحد فقط يفرق كل واحد من H_a) و H_c. وتتفرق الإشارة b تفرقاً مماثلاً بتأثير H_a و H_c. كما تتفرق الإشارة c الموجودة في الحقل المنخفض تفرقاً متتالياً إلى ثلاثيات بتأثير H_a (كلا البروتونين) و H_b (كلا البروتونين).

ثمة تقنيات آلية متاحة وأخرى طورت للمساعدة في تحليل الأطياف المعقدة ولتبسيط الأطياف المقاسة فعلياً. فبطريقة الطنين المزدوج double resonance (أو التشعيع المزدوج) يمكن، على سبيل المثال، نزع تزاوج مجموعتين من البروتونات والحصول على طيف أبسط.

يشعع الجزيء بعصابتين من التواتر الراديوي: العصابة العادية التي يقاس امتصاصها؛ وعصابة ثانية أقوى كثيراً ويختلف تواترها عن تواتر الأولى بحيث يحدث التالي. عندما تبلغ قوة الحقل القوة التي يمتص عندها البروتون

المهتمين به ويعطي إشارة فإن البروتونات المفرقة تمتص الإشعاع الآخر الشديد القوة. ويتعكر صفو هذه البروتونات المفرقة وتقفز عالياً بسرعة كبيرة ـ بسرعة تجعل البروتون الذي يعطي الإشارة لا يراها في تركيبات مختلفة من الرصف السبيني (الفقرة 13.17) بل يراها في رصف وسطي وحيد. يزول تزاوج السبينات وتظهر الإشارة كقمة أحادية غير متفرقة.

وثمة طريق رائعة لتبسيط طيف NMR ـ طريق يفهمها الكيميائي العضوي بسهولة ـ هي استخدام الوسم بالديتريوم.

وبما أن الديتريوم يمتلك عزماً مغناطيسياً أصغر كثيراً من العزم المغناطيسي للبروتون، فإنه يمتص عند حقل مرتفع كثيراً ومن ثم لا يعطي إشارة في طيف NMR البروتوني. يضاف إلى ذلك أن تزاوجه مع البروتون يكون ضعيفاً ويجعل إشارة البروتون عريضة، لكنه لا يفرقها؛ ويمكن حذف هذا التأثير أيضاً بالتشعيع المزدوج.

وكنتيجة لذلك فإن استبدال الديتريوم بالبروتون يزيح من طيف NMR إشارة ذلك البروتون والتفريق الذي يسببه في إشارات البروتونات الأخرى؛ كما لو أنه لا يوجد هيدروجين في ذلك الموضع من الجزيء. فعلى سبيل المثال:

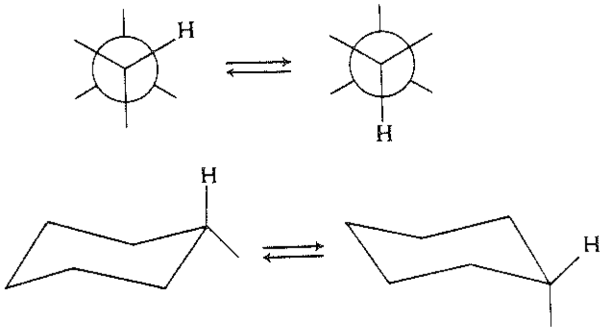
CH_3–CH_2–		CH_2D–CH_2–		CH_3–CHD –	
ثلاثية	رباعية	ثلاثية	ثلاثية	ثنائية	رباعية
3H	2H	2H	2H	3H	1H

يستطيع المرء استخدام الوسم بالديتريوم لمعرفة أي إشارة تنجم عن أي بروتون أو بروتونات؛ يلاحظ اختفاء إشارة معينة عندما يستبدل الديتريوم ببروتون موجود في موضع معروف. كما يمكن استخدام الوسم بالديتريوم لتبسيط طيف معقد بحيث يمكن رؤية مجموعة معينة من الإشارات رؤية أكثر وضوحاً؛ انظر، على سبيل المثال، الشكل 24.17 (يوضح هذا الشكل أيضاً نقطة أثيرت في بداية هذا الفقرة: تحلل المتعددة التساعية القمم المرعبة المنظر بدون كثير من العناء).

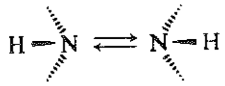
16.17 تكافؤ البروتونات: نظرة أقرب Equivalence of protopns: a closer look

لقد رأينا سابقاً أن تكافؤ ـ أو عدم تكافؤ ـ البروتونات يكون صميمياً بالنسبة لطيف NMR، إذ أنه يفعل فعله في تحديد عدد الإشارات وفي تعريفها. دعونا ننظر نظرة أقرب إلى التكافؤ ونرى كيف يتأثر بالسرعة التي تحدث بها تغيرات جزيء معين.

(أ) الدوران حول الروابط الأحادية، كما في التحول المتبادل بين تهايؤات مركبات الإيتان أو حلقي الهكسان المستبدلة؛



(ب) انقلاب الجزيئات، أي انقلاب الجزيئات الهرمية الشبيهة الأمينات من داخلها إلى خارجها (الفقرة 6.22)؛



(جـ) التبادل البروتوني، كما في الكحولات، على سبيل المثال، (الفقرة 22.17).

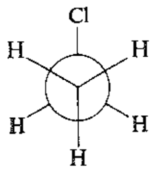
$$R^*O–H^* + RO–H \rightleftharpoons R^*O–H + RO–H^*$$

كل من هذه التغيرات يمكن أن يغير البيئة ـ الالكترونية والبروتونية ـ لبروتون معين ومن ثم يمكن أن يؤثر في انزياحه الكيميائي وفي تزاوجه مع البروتونات الأخرى. والسؤال الأساسي الذي يبرز هو ما إذا كان المطياف يرى البروتون في كل بيئة أو في قيمة وسطية لكل هذه البيئات. والجواب، باختصار، هو أن المطياف يستطيع أن يرى البروتون بأي من الطريقتين ويعتمد ذلك على درجة الحرارة. وتكمن في هذه الإمكانيات معظم فائدة مطيافية NMR.

وفي مقارنة مطياف NMR مع مقاييس الطيف الأخرى شبّه البروفسور جون د. روبرتس مطياف NMR بآلة تصوير ذات سرعة مغلاق بطيئة نسبياً. تصور آلة التصوير هذه أشعة العجلة بطرق مختلفة تتعلق بسرعة دوران العجلة: على شكل بقع مستقلة إذا كان الدوران بطيئاً؛ وعلى شكل بقع ضبابية إذا كان الدوران أسرع؛ وعلى شكل لطخة دائرية وحيدة إذا كان الدوران أسرع أيضاً. وبالطريقة نفسها، إذا كان التغير الجزيء سريعاً نسبياً، يرى مطياف NMR البروتون في بيئة وسطية ـ صورة مشوشة؛ وإذا كانت العملية الجزيء بطيئة يرى المطياف البروتون في كل بيئة من بيئاته.

سوف نتفحص في هذا الفقرة تأثيرات الدوران حول الروابط الأحادية في طيف NMR وتأثيرات التبادل البروتوني في الفقرة 22.17 وتأثيرات الانقلاب في الفقرة 6.22.

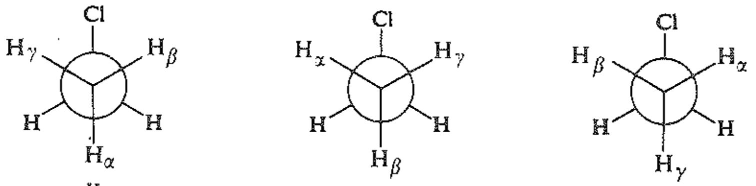
دعونا نعود إلى كلوريد الإتيل (الفقرة 10.17) ونركز انتباهنا على بروتونات المتيل. إذا كنا نستطيع، في أية لحظة، النظر إلى جزيء مستقل فإننا نراه بالتأكيد تقريباً في التهايؤ I. فواحد من البروتونات المتيلية يكون في وضع مضاد بالنسبة للكلور وبروتونان يكونان في وضع يساري (gauche)؛ ويبدو واضحاً تماماً أن البروتون المضاد يكون في بيئة مختلفة عن البروتونين الآخرين ويكون ـ للحظة ـ غير مكافئ لهما. ولكن قد رأينا سابقاً أن البروتونات المتيلية الثلاثة في كلوريد الإتيل تعطي إشارةواحدة NMR أحادية (ثلاثية بسبب الزمرة الميتيلينية المجاورة) هذه البروتونات متماثلة مغناطيسياً. كيف يحدث ذلك؟ والجواب، طبعاً هو أن الدوران حول الرابطة الأحادية يكون ـ مقارنة مع "سرعة مغلاق" NMR– عملية سريعة؛ فآلة تصوير NMR تأخذ صورة مشوشة للبروتونات الثلاثة. فكل بروتون يرى في بيئة وسطية، هي بالضبط البيئة الوسطية لكل من البروتونين الآخرين: ثلثها مضاد والثلثين يساري.



I

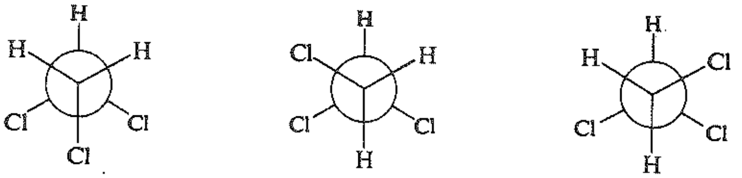
ثمة ثلاث تهايؤات لكلوريد الإتيل، II وIII وIV متماثلة فيما عدا أن بروتوناً مستقلاً مختلفاً يشغل الموضع مضاد. وبما أنها ذات استقرارية متساوية فإن هذه التهايؤات الثلاث تكون مأهولة بشكل متساوي تماماً: ثلث الجزيئات في كل منها.

ويكون بروتون معين في وضع مضاد للكلور في واحدة من هذه التهايؤات الثلاث وفي وضع يساري في التهايؤين الآخرين.



II III IV

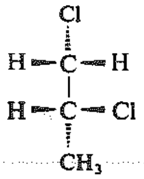
لنأخذ مثالاً آخراً فـ 1،1،2–ثلاثي كلورو الإيتان يقدم صورة تهايؤية مختلفة اختلافاً طفيفاً، لكن النتيجة نفسها: بيئآت وسطية متماثلة ومن ثم تكافؤ البروتونين الميتيلينيين.



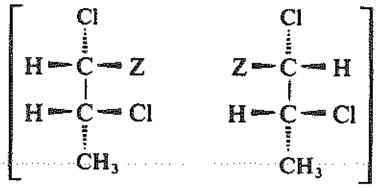
V VI VII

تكون بيئتا البروتونين نفسها في V. كما تكون بيئات هذه البروتونات مختلفة في VI وVII لكن البيئة الوسطية نفسها بسبب المأهولية المتساوية لهذه التهايؤات التخايلية. (لا نستطيع القول هنا ما هي البيئة الوسطية ما لم نعرف نسبة V إلى المزيج الراسيمي VI وVII).

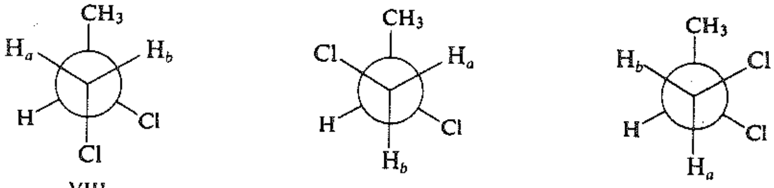
في حالة البروتونات المولدة للاّتخايل، من ناحية أخرى، يكون الوضع مختلفاً: لا تكون البروتونات المولدة للاّتخايل متكافئة ولا يغير الدوران هذا الأمر. وقد قررنا سابقاً (الفقرة 10.17) أن البروتونين C–1 في 1،2–ثنائي كلورو البروبان، $CH_3CHCl\ CH_2Cl$ مولدان للاّتخايل، إذ أن استبدال ذرة Z بأي منهما سوف يعطي لامتخايلات:



1،2–ثنائي كلورو البروبان



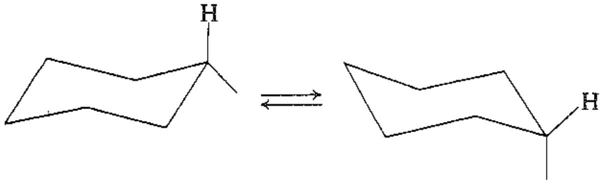
فالدوران لا يستطيع تحويل اللاّمتخايلات إلى بعضها بعضاً ولا يستطيع جعل البروتونين H_a و H_b متكافئين. ولا تكون بيئة البروتونين متماثلة في أي من التهايؤات (VIII أو X أو XI)؛



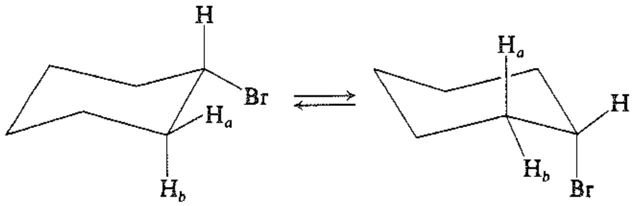
VIII IX X

وليس ثمة شفع من التهايؤات التي تكون حيال بعضها في المرآة بحيث تتوازن بيئـة هذيـن البـروتونين. (يبقـى هـذا الأمر صحيحاً سواء أكان المركب فعالاً ضوئياً أو لم يكن؛ فوجود أو غياب الجزيء المتخايل لا يؤثر في بيئة البـروتون في أي جزيء مستقل). وتعطي هذه البروتونات المولدة للاّتخايل إشارات مختلفة وتتزاوج مع البروتون الموجـود عنـد C-2 (بثوابت تزاوج مختلفة) كما تتزاوج مع بعضها بعضاً.

يقدم حلقي الهكسان وضعاً مشابهاً تماماً إذ أن التحول من شـكل كرسـي إلـى آخـر يتضمـن دورانـاً حـول روابـط أحادية. ويوجد نوعان من البروتونات في أية تهايؤ كرسي: ستة بروتونات استوائية وستة بروتونات محورية. ولكن ثمة إشارة NMR واحدة من أجل جميع الاثني عشر بروتوناً إذ أن بيئاتها الوسطية متماثلة: نصفها استوائية ونصفها محورية.



وتتغير الصورة إذا استبدلنا البروم بالبروتون. ففي هذه الحالة يكون البروتونان المحوري والاستوائي عند كل كربون مولدان للاّتخايل؛ فاستبدال أحدهما يعطي لامتخايل مقرون كما يعطي استبدال الآخر لامتخـايل مفـروق. فالبروتونـات H_a و H_b - أو أي زوجين متجاورين موجود على الحلقة - يمتلكان بيئتين مختلفتين. وعندما يكون H_a استوائياً فإن الـ Br- يكون كذلك وعندما يكون H_a محورياً فإن الـ Br- يكون كذلك أيضاً؛ ويشغل H_b دوماً وضعاً معاكساً للـبروم - Br. يضاف إلى ذلك أن ثبات التهايؤيين ومن ثم مأهوليتهما سوف يختلف، على وجـه العمـوم، وسـوف يقضـي H_a و H_b أجزاء مختلفة من وقتيهما في الأوضاع المحورية والاستوائية؛ وعلى كل حال، حتى لو كـان التهايؤيـان، مصادفـة، متساويت الاستقرار فإن H_a و H_b يظلان غير متكافئتين.



لقد ناقشنا حتى الآن أوضاع تكون فيها سرعة الدوران حول الروابـط الأحاديـة سـريعة إلـى حـد يـرى فيـه مطيـاف NMR البروتونات في بيئتها الوسطية. وهذا هو الوضع الاعتيادي. إنه الوضع الذي يصح فيه اختبارنـا الأسبق مـن أجـل التكافؤ: إذا أدى استبدال Z بأي من البروتونين إلـى إعطـاء المنتجـات نفسـها (أو منتجـات متخايلـة) كـان البروتونـان متكافئين.

والآن إذا كنا نستطيع - بتخفيض درجة الحرارة - تبطيء الدوران حـول الروابـط الأحاديـة تبطيئـاً كافيـاً فإننـا نتوقـع طيف NMR يعكس البيئات «اللحظية» للبروتونات في كل تهايؤ. ويحدث هذا بالضبط. فعندما يبرد حلقي الهكسـان، على سبيل المثال، فإن الإشارة الحادة الوحيدة التي تلاحظ في درجة حرارة الغرفة يزداد عرضهـا وعنـد -70°س تقريبـاً تتفرق إلى قمتين تنفصلان بوضوح عند -100°س ؛ تعزى إحدى هاتين القمتين إلى البروتونـات المحوريـة كمـا تعـزى

القمة الأخرى إلى البروتونات الاستوائية.

ولا يعني هذا الشيء أن الجزيء قد تجمد في هيئة وحيدة؛ فهو لا يزال يقفز جيئة وذهاباً بين تهايؤين كرسي (متكافئين)؛ يكون بروتون معين محورياً في لحظة واستوائياً في لحظة أخرى. ويكون الوقت بين التحولين المتبادلين فقط طويلاً طولاً كافياً بحيث «نصور» الجزيء تصويراً ليس ضبابياً، بل حاداً بإحدى التهايؤين أو الآخر.

ويمكن بدراسة ازدياد عرض القمة أو اندماج القمتين تقدير E_{act} من أجل الدوران. وفعلاً قد حسب بهذه الطريقة حاجز الـ 11 كيلوحريرة / مول (الفقرة 11.13).

مسألة 17.17 يظهر طيف NMR الفلور لـ 1،2–ثنائي فلورو رباعي كلور الإيثان، $CFCl_2CFCl_2$، قمة أحادية في درجة حرارة الغرفة، لكنه يظهر عند الدرجة –120°س قمتين (أحاديتين) غير متساويتي المساحة. فسر كل طيف وعلل الفرق بينهما. ما هي أهمية المساحات غير المتساوية للقمم في طيف درجة الحرارة المنخفضة؟ لماذا لا يوجد تفريق في أي من الطيفين؟

مسألة 18.17 يظهر طيف NMR الفلور لـ CF_2BrCBr_2CN (3،3–ثنائي فلورو–2،2،3–ثلاثي برومو بروبان النتريل)، في درجة حرارة الغرفة، قمة حادة وحيدة. ويزداد عرض هذه القمة عندما تخفض درجة الحرارة وعند الدرجة –98°س تتفرق هذه القمة إلى ثنائيتين (متساويتي التباعد) وأحادية. وتكون المساحة الكلية للثنائيتين أكبر بشكل ملحوظ - أكثر من مرتين - من مساحة الأحادية. فسر كل طيف وعلل المساحات النسبية للقمم في طيف درجة الحرارة المنخفضة.

17.17 مطيافية NMR (CMR) الكربون –13 Carbon –13 NMR (CMR) spectroscopy

من بين التي تعطي، مثل البروتون، أطياف NMR أحد نظائر الكربون، ^{13}C. ويستحصل طيف ^{13}C NMR (CMR) بالطريقة الأساسية نفسها مثل طيف NMR البروتوني (PMR). وتطبق المبادئ الأساسية نفسها التي تعلمناها من قبل هنا أيضاً. ويكون الحصول، من الناحية العملية، على طيف CMR يمكن استخدامه أصعب كثيراً من الحصول على طيف NMR البروتوني ويتطلب تقنية أكثر حنكة. وقد طورت مثل هذه الطرائق الآلية على مدى سنوات منذ 1970 تقريباً. وتستخدم مطيافية CMR اليوم استخداماً وتيرياً لتكمل مطيافية NMR البروتوني.

وسوف نستخدم للتمييز بين هذين النوعين من الطنين النووي المغناطيسي العبارتين «CMR» و «NMR البروتوني». وعندما تستخدم العبارة «NMR» وحدها فإنها ينبغي أن تؤخذ على أنها «NMR البروتوني».

يؤلف النظير ^{13}C 1.1% فقط من الكربون الطبيعي، لكن حساسية المطاييف الحديثة تجعل هذا المستوى كافياً لقياس طيف CMR. وفعلاً كما سنرى في الفقرة التالية تكون هذه الوفرة الطبيعية ميزة حسنة حقاً.

ويعطي طيفCMR، إلى حد بعيد، أنواع المعلومات نفسها التي يعطيها NMR البروتوني، لكن المعلومات الآن تكون حول الهيكل الكربوني مباشرة - وليس فقط حول البروتونات المرتبطة به.

(أ) يخبرنا عدد الإشارات كم عدد ذرات الكربون المختلفة - أو المجموعات المختلفة من ذرات الكربون - الموجودة في الجزيء.

(ب) ويخبرنا تفرق الإشارة كم عدد الهيدروجينات المرتبطة إلى كل كربون.

(جـ) ويخبرنا الانزياح الكيميائي ما هو التهجين (sp^3 أو sp^2 أو sp) عند كل كربون.

(د) ويخبرنا الانزياح الكيميائي عن البيئة الالكترونية كل كربون بالنسبة لذرات الكربون أو الزمر الوظيفية القريبة.

(لا نستطيع، لأسباب سوف لن ندخل فيها، استخدام شدات الإشارات في CMR لتخبرنا كم عدد النوى التي تعطي كل إشارة. ولا يكون هذا الأمر، في معظم الحالات، عقبة جدية، ونستطيع إذا لزم الأمر، التغلب عليه بقليل من العناء).

وسوف نبحث، في الفقرات التالية، في مختلف مفاهيم طيف CMR. دعونا نبدأ بتفرق الإشارات.

18.17. CMR التفريق CMR. Splitting

يكون تفريق الإشارات واحداً من المسائل العملية الرئيسة في مطيافية CMR: تفرق كثير الاحتمال، ومن ثم أطياف شديدة التعقيد لا تفسر بسهولة.

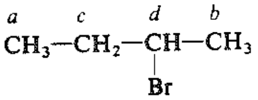
وقد حل جزء من المسألة، نيابة عنا فعلاً، وذلك بالوفرة الطبيعية المنخفضة لـ ^{13}C. فلا يكون ^{13}C، إلا أحياناً، قريباً من ^{13}C آخر قرباً كافياً بحيث يحدث التفريق. وكنتيجة لذلك لا تظهر أطياف CMR، عادة، تفريقاً سبين ـ سبينياً، ولذلك تكون عظيمة البساطة. (ثمة نعمة مماثلة، لا يسبب ^{13}C تفريقاً في أطياف البروتون!).

ولكن يبقى التفريق الذي تسببه البروتونات في إشارات ^{13}C. ونحن لا نستطيع في طيف CMR رؤية امتصاص البروتونات لأن هذه الإشارات تكون بعيدة عن ذلك المجال. ولكننا نستطيع رؤية تفريق إشارة الكربون الذي تسببه البروتونات: البروتونات الموجودة عند الكربون نفسه والموجودة عند ذرات كربون أكثر بعداً أيضاً. وما لم يفعل شيء ما حول ذلك فإن الطيف سوف يتألف من عدد من المتعددات المتراكبة التي يصعب جداً تفسيرها.

ويزاح التفريق غير المرغوب بإزالة تزاوج (الفقرة 15.17) سبين ^{13}C من الذي هو عائد إلى البروتون ويمكن إجراء إزالة التزاوج هذه بإحدى طريقين رئيسين اعتماداً على تواتر الإشعاع المستخدم في الطنين المزدوج.

تعطي الطريقة الأولى لإزالة التزاوج طيفاً منزوع تزاوج - البروتون كلية. فلا يرى في هذا الطيف أي تفريق إطلاقاً؛ وهو يتألف من مجموعة من القمم الأحادية تمثل كل واحدة كربوناً ـ أو مجموعة متكافئة من ذرات الكربون ـ في الجزيء. ويكون مثل هذا الطيف مدهش البساطة حتى من أجل الجزيئات المعقدة جداً. وهذا النوع من الطيف هو الذي يسحب في معظم الأحيان من أجل التحليل البنيوي وهو النوع (باستثناء الطيف الموجود في الشكل 27.17). المعتمد عبر هذا الكتاب.

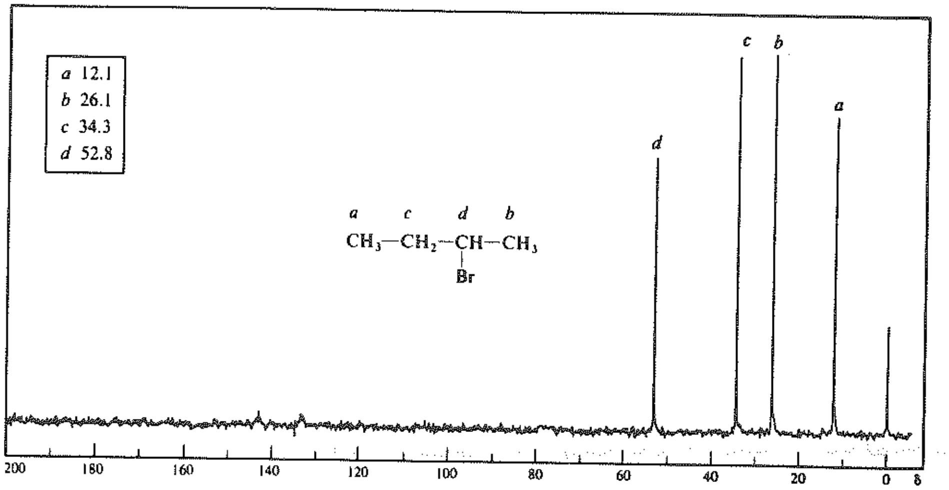
انظر، على سبيل المثال، إلى الشكل 25.17 الذي يرى فيه طيف منزوع تزاوج ـ البروتون. لبروميد ثانوي البوتيل. يوجد في هذا الجزيء أربع ذرات كربون، جميعها مختلفة ـ أي غير متكافئة.



4 إشارات CMR

بروميد ثانوي البوتيل

ونرى في الطيف أربع قمم، واحدة من أجل كل ذرة من ذرات الكربون الأربع.



الشكل 25.17 : طيف CMR منزوع تزاوج ـ البروتون لبروميد ثانوي البوتيل.

ونحن نحكم على تكافؤ أو عدم تكافؤ ذرات الكربون بالطريقة نفسها التي تعاملنا بها مع البروتون (الفقرة 10.17). وينبغي ألا ننسى أن ذرات الكربون المتكافئة كيميائياً ينبغي أن تكون متكافئة من الناحية الكيميائية الفراغية: ففي وسط لاكيرالي سوف تعطي ذرات الكربون المولدة للاّتخايل إشارات مختلفة، لكن ذرات الكربون المولدة للتخايل لا تفعل ذلك.

مسألة 19.17 ارسم الصيغ البنيوية لكل من المركبات التالية (بغض النظر عن التخايلية) ورمز جميع مجموعات ذرات الكربون المتكافئة. (i) كم عدد الإشارات التي نتوقعها في طيف CMR لكل منها؟ (ii) ما هي المركبات، إذا كان ثمة أي منها، التي تستطيع تمييزها بسهولة عن جميع المركبات الأخرى في المجموعة نفسها اعتماداً على عدد الإشارات؟

(أ) المماكبين C_3H_7Cl (جـ) المماكبات الخمسة لـ C_6H_{14}

(ب) المماكبات الثلاثة لـ C_5H_{12} (د) أورتو وميتا وبارا الزيلين.

(هـ) نظامي الأوكتان و 2ـمتيل الهبتان و 3ـميتيل الهبتان ،4ـمتيل الهبتان.

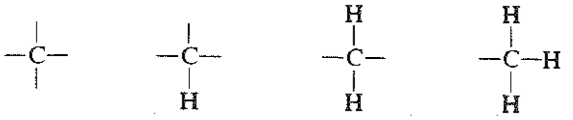
(و) المسيتيلين وبارا إتيل التولوين، إيزو بروبيل البنزين.

(ز) 1ـالهكسن، ومقرون ـ3ـ الهكسن، مفروق-3-الهكسن و-2-متيل-2-البنتن.

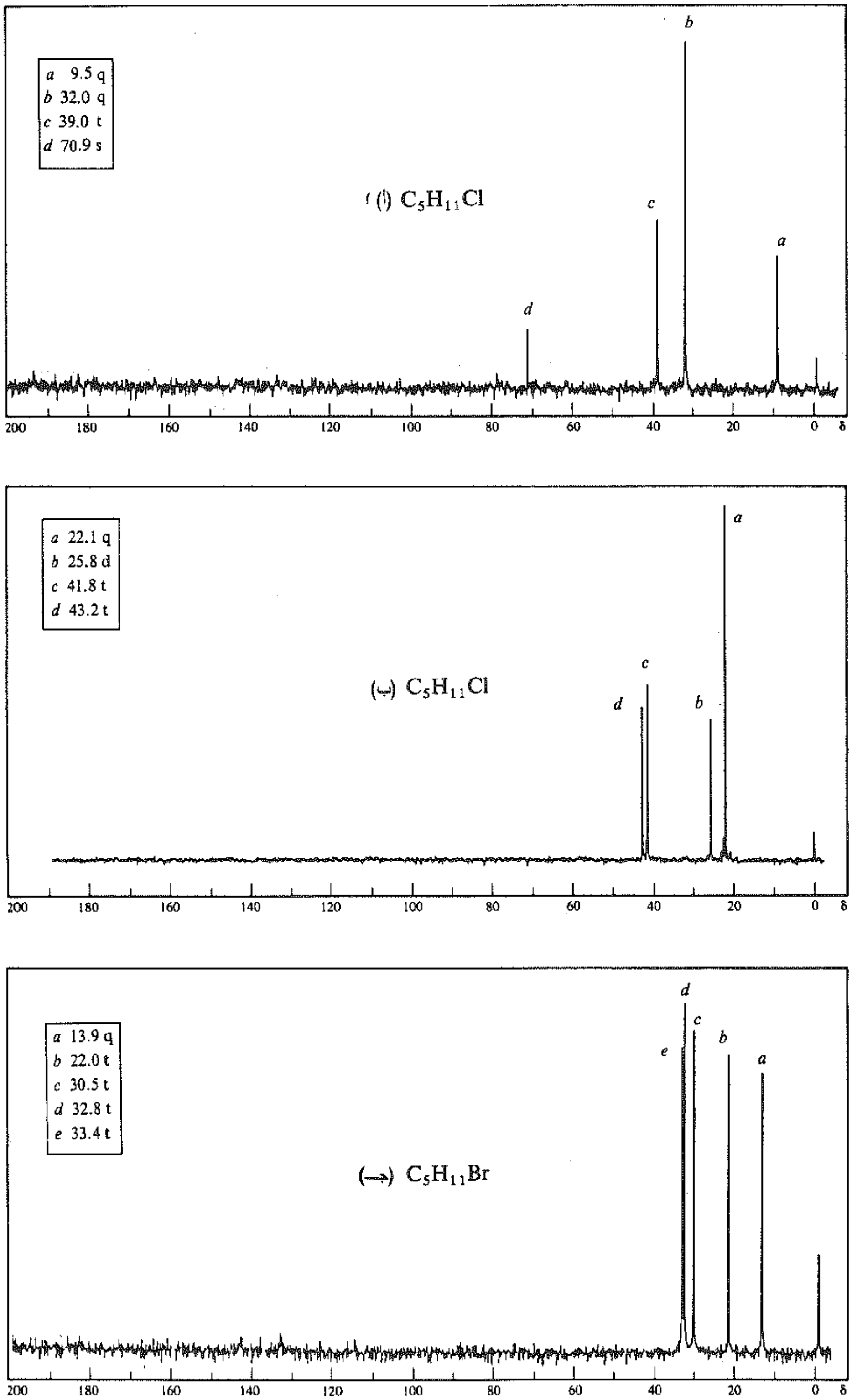
مسألة 20.17 أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطياف CMR المبينة في الشكل 26.17.

وتعطي الطريقة الثانية لنزع التزاوج (تدعى طريقة خارج الطنين) طيفاً يظهر تفريقاً في إشارة الكربون تسببه البروتونات المرتبطة إلى ذلك الكربون نفسه فقط. أي نرى التزاوج $^{13}C–H$ فقط ولا نرى التزاوج $^{13}C–C–H$ أو $^{13}C–C–C–H$. وسوف نشير إلى هذا الطيف على أنه طيف بروتون ـ متزاوج.

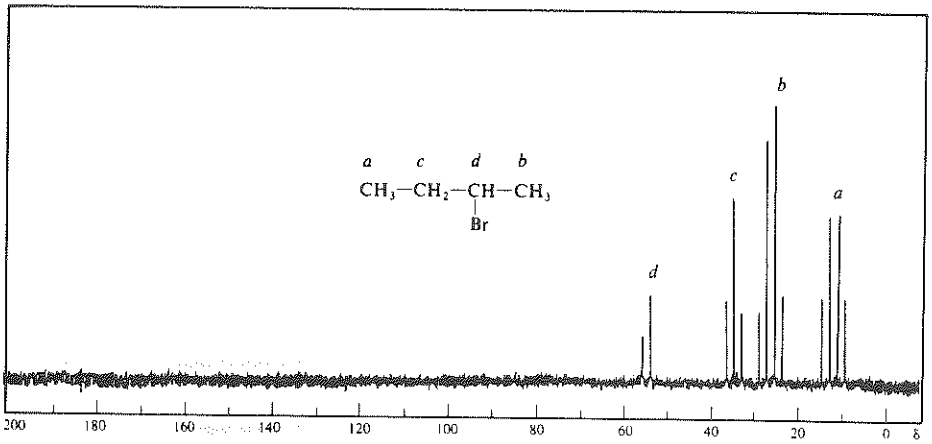
وتعتمد، عندئذ، تعددية الإشارة، من أجل كل كربون على كم عدد البروتونات المرتبطة به:



ثلاثة بروتونات رباعية (كوارتيت) — بروتونان ثلاثية (ترپليت) — بروتون واحد ثنائية (دبليت) — لا يوجد بروتونات أحادية (سينغليت)

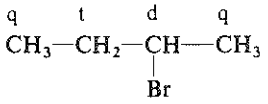


الشكل 26.17 : طيف CMR من أجل المسألة 20.17.



الشكل 27.17 طيف CMR بروتون - متزاوج لبروميد ثانوي البوتيل

نرى ثانية في الشكل 27.17، على سبيل المثال، طيف CMR لبروميد ثانوي البوتيل لكنه في هذه المرة طيف بروتون - متزاوج تكون الإشارةهي عبارة عن متعددة: نرى ثنائية وثلاثية ورباعيتين.



بروميد ثانوي البوتيل

إذاً نحن نمتلك الآن نوعين من أطياف CMR التي تعطينا نوعين من المعلومات حول بنية الجزيء. فالطيف المنزوع تزاوج - البروتون يخبرنا كم عدد ذرات الكربون المختلفة الموجودة (وأكثر من ذلك من المعلومات) كما يخبرنا طيف البروتون - المتزاوج كم عدد البروتونات المرتبطة إلى كل من هذه الذرات الكربونية. وتعطينا هذه الأطياف مجتمعة صورة للجزيء مفصلة تفصيلاً رائعاً.

ستقدم معظم أطياف CMR الواردة في هذا الكتاب أطيافاً منزوعة تزاوج - البروتون وسيكون فيها جدول يبين تعددية القمم ويقع في الزاوية العلوية اليسرى. (انظر، على سبيل المثال، الشكل 26.17). سنمتلك إذاً كلا النوعين من المعلومات معطاة ضمن إطار وحيد.

مسألة 21.17 عد إلى المسألة 19.17، وبين نوع التفريق المتوقع من أجل كل إشارة. هل تمكنك هذه المعلومات من إزالة أي غموض في إجابتك عن الجزء (ii)؟

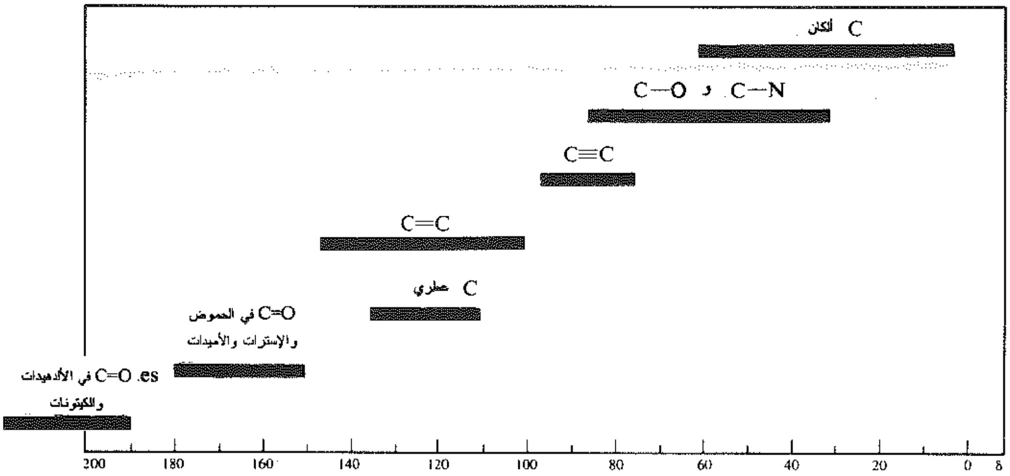
مسألة 22.17 لقد حللت في المسألة 20.17 بعض أطياف CMR اعتماداً على عدد الإشارات فقط. هل التفريق الملخص في زاوية الطيف يقودك إلى تغيير أي من إجاباتك؟ انسب ما تستطيع نسبه من القمم لذرات الكربون المميزة الموجودة في المركب.

CMR 19.17. الانزياح الكيميائي CMR. Chemical shift

تنشأ الانزياحات الكيميائية في طيف CMR بالطريقة الأساسية نفسها كما في طيف NMR البروتوني (الفقرة 9.17). وتمتلك نواة كل كربون بيئتها الالكترونية الخاصة التي تختلف عن بيئات النوى الأخرى غير المتكافئة؛ وهي

تشعر بحقل مغناطيسي مختلف وتمتص عند قوة حقل مطبق مختلف. لكـن الانزياحـات الكيميائيـة فـي CMR تختلـف بنواحي عديدة عن الانزياحات الكيميائية في NMR البروتوني.

تبدو الانزياحات الكيميائية التي تكون في CMR أكبر مـن الانزياحـات الكيميائيـة فـي NMR الـبروتوني، ويلخـص الشكل 28.17 الانزياحات من أجل ذرات كربون من أنواع مختلفة ويمتد هذا التدريج، كما نرى، من δ0 إلى مـا وراء δ200، أي يكون هذا التدريج أوسع مما في NMR بأكثر من 30 مرة.



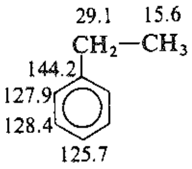
الشكل 28.17 : الانزياحات الكيميائية من أجل ^{13}C في مختلف الأنواع من المركبات.

يتحدد أكبر وأهم هذه الانزياحات الكيميائية بتهجين الكربون: وهو شيء، لم يكن طبعـاً، مـن العوامـل البـارزة فـي حالة البروتون. انظر، على سبيل المثال، طيف 1-الأوكتن (الشكل 29.17). نرى قمم ذرات الكربـون الهجينـة sp^3 فـي الحقل العالي بين δ14.1 و δ34 ونرى قمم ذرات الكربون الهجينة sp^2 في الحقل المنخفض وبعيداً عـن السـابقة بـأكثر من 100 ppm وذلك عند δ113 وδ140!

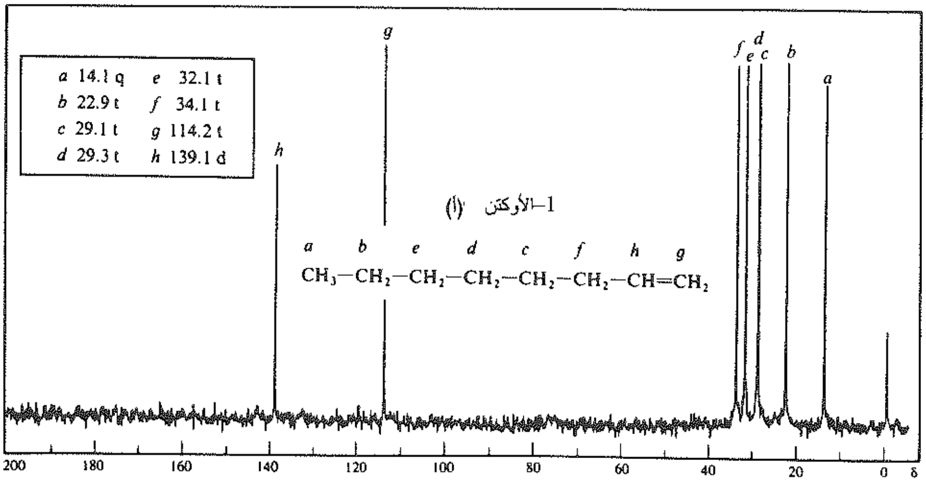
$$\begin{array}{cccccccc} 14.1 & 22.9 & 32.1 & 29.3 & 29.1 & 34.1 & 139 & 114 \\ CH_3- & CH_2- & CH_2- & CH_2- & CH_2- & CH_2- & CH= & CH_2 \end{array}$$

1-الأوكتن

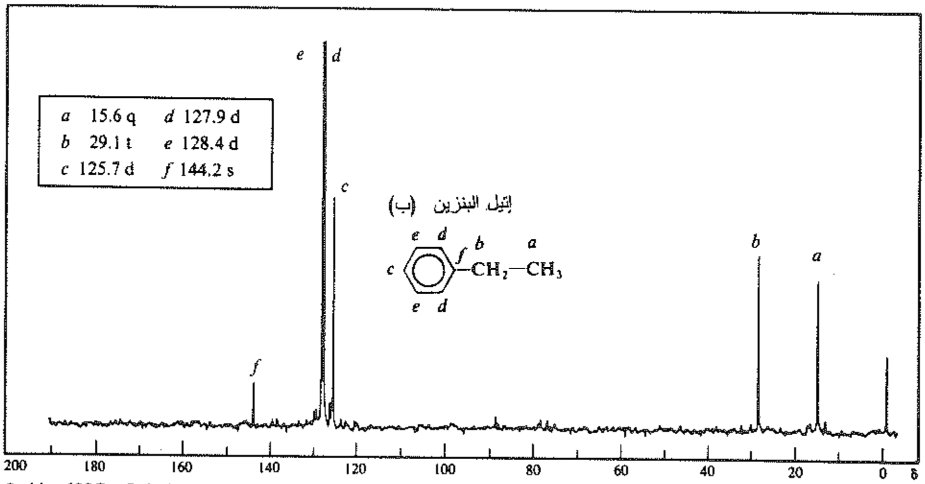
كذلك تكون ذرات الكربون العطرية هجينة - sp^2 وتمتص فـي الحقـل المنخفـض فـي المنطقـة نفسـها تقريبـاً التـي تمتص فيها الألكنات. ونرى ثانية في طيف إتيل البنزين (الشكل 29.17) مجموعتيـن مـن القمـم المنفصلـة عـن بعضهـا انفصالاً واسعاً: نرى في الحقل العالي مجموعة تعزى إلى ذرات كربون (تهجين - sp^3) السلسـلة الجانبيـة، ونـرى فـي الحقل المنخفض، بعد فجوة 100 ppm، مجموعة تعزى إلى ذرات كربون (تهجين - sp^2) الحلقة.



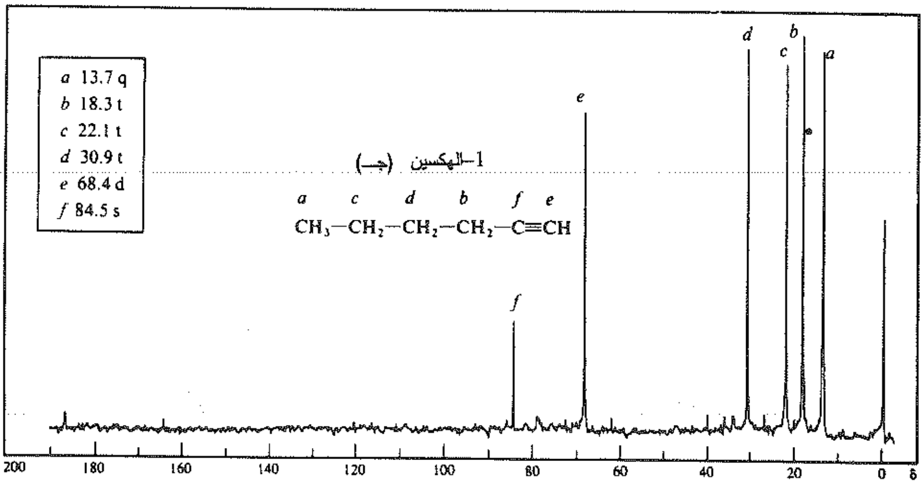
إتيل البنزين



Sadtler 1621C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



Sadtler 600C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).



Sadtler 2785C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).

الشكل 29.17 : طيف CMR: الانزياح الكيميائي. (أ) 1-الأوكتن، (ب) إتيل البنزين، (جـ) 1-الهكسين.

ويقع امتصاص الكربون المرتبط برابطة ثلاثية (تهجين - sp) بين منطقتي الكربون الهجين sp^3 والكربون الهجين ـ sp^2، كما هو مبين من أجل 1-الهكسين (الشكل 29.17).

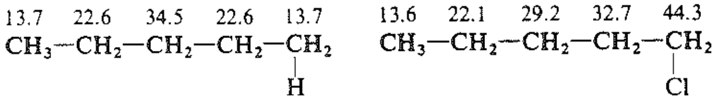
$$\overset{13.7}{CH_3} - \overset{22.1}{CH_2} - \overset{30.9}{CH_2} - \overset{18.3}{CH_2} - \overset{84.5}{C} \equiv \overset{68.4}{CH}$$

1-الهكسين

إذاً نبدأ بتهجين الكربون عند ربط البنية بالانزياح الكيميائي.

ونبحث فيما يلي، تأثيرات المتبادلات التي تتداخل في تأثير التهجين. وكما في NMR البروتوني، تنزع معظم المتبادلات، الموجودة في معظم المواضع، الحجب عن النواة وتزيح الإشارة نحو الحقل المنخفض.ولكن تكون هذه التأثيرات أكبر في حالة الكربون ويشعر بها من بعيد وتهبط إلى أنماط مختلفة. ولكي نحصل على بعض الأفكار عن ماذا تشبه هذه الأنماط، دعونا نتفحص تأثيرات المتبادلات المختلفة في امتصاص ذرات الكربون الهجينة ـ sp^3.

دعونا ننظر بداية إلى تأثيرات الكلور في إمتصاص ذرات الكربون المختلفة الموجودة في سلسلة مشبعة. تعطي أطياف نظامي البنتان و1-كلورو البنتان، على سبيل المثال، معطيات نستطيع اختصارها على النحو التالي:

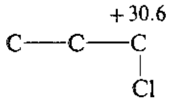


نظامي البنتان 1-كلورو البنتان

دعونا نقارن، قيم δ، كربون بكربون، من أجل هذين المركبين.

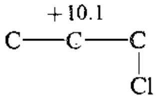
يسبب الكلور انزياحاً كبيراً جداً في إشارة C-1، نحو الحقل المنخفض، من δ13.7 إلى δ44.3، بفارق +30.6 ppm ويدعى مثل هذا الانزياح، من أجل الكربون الحامل للمتبادل، بالتأثير -α.

تأثير -α



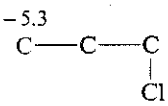
وكذلك يحقق الكلور انزياحاً في إشارة C-2 نحو الحقل المنخفض من δ22.6 إلى δ32.7، بفارق +10.1 ppm. ويدعى مثل هذا الانزياح، من أجل الكربون المزاح مرة واحدة عن الكربون الحامل للمتبادل، بالتأثير -β.

تأثير -β



ونرى عند C-3 انعكاساً لتأثير المتبادل. فالامتصاص هنا ينزاح نحو الحقل العالي، من δ34.5 إلى δ29.2، بفارق -5.3 ppm. ويدعى مثل هذا الانزياح، من أجل الكربون المزاح مرتين عن الكربون الحامل للمتبادل، بالتأثير -γ.

تأثير -γ

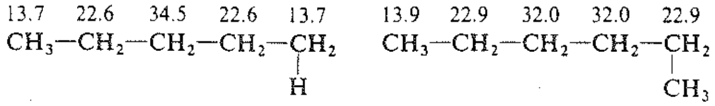


ونرى أن تأثير الكلور، وكذلك المتبادلات الأخرى، يكون صغيراً جداً وراء الكربون -γ.

ويبذل كل كلور متبادل تأثيرات، من الحجوم نفسها تقريباً، في امتصاص الكربون المشبع في تشكيلة واسعة من المركبات.

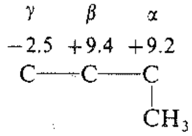
تتبع جميع ـ تقريباً ـ تأثيرات المتبادلات في امتصاص الكربون الهجين -sp^3 النمط نفسه الذي يتبعه تأثير الكلور: تأثيرات -α و -β باتجاه الحقل المنخفض وتكون α أكبر من β؛ وتأثيرات -γ باتجاه الحقل العالي وتبقى أصغر من التأثيرات السابقة. وتكون حجوم هذه التأثيرات من أجل معظم هذه المتبادلات، كبيرة إلى حد بعيدة، كحجوم تأثيرات الكلور. لنأخذ، على سبيل المثال، تأثيرات -α التي تبذلها هذه المتبادلات المرتبطة إلى C-1 في البنتان: (F، +70.1 ppm)؛ (Br، +19.3 ppm)؛ (NH_2، +29.7 ppm)؛ (OH، +48.3 ppm)؛ (NO_2، +64.5 ppm).

وتبذل زمر الألكيل تأثيرات أصغر من بقية المتبادلات، وتتبع نمطاً مختلفاً قليلاً. دعونا ننظر، على سبيل المثال، إلى تأثيرات زمرة المتيل مستخدمين معطيات نظامي البنتان ونظامي الهكسان. فإذا استعرضنا قيم δ، كالسابق، معتبرين نظامي الهكسان على أنه نظامي البنتان يحمل زمرة المتيل على C-1.



نظامي البنتان   نظامي الهكسان

ونستطيع حساب تاثيرات المتبادل التالية، من أجل المتيل:

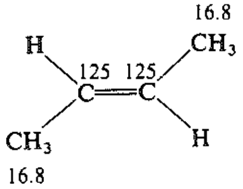


وتكون هذه التأثيرات نموذجية من أجل زمر الألكيل المؤثرة في امتصاص الكربون المشبع: تأثيرات -α و -β باتجاه الحقل المنخفض وبالحجم نفسه تقريباً؛ وتأثيرات -γ أصغر باتجاه الحقل العالي.

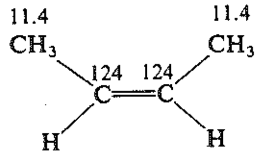
لقد ناقشنا حتى الآن تأثيرات المتبادلات في الانزياح الكيميائي من أجل الكربون ذي التهجين sp^3 من أجل امتصاص الكربون ذي التهجين sp^2 في الألكنات والحلقات العطرية ـ يكون نموذج التأثيرات مختلفاً ـ فالعديد من المتبادلات يبذل تأثيرات أخرى سوف لن ندخل في تفصيلاتها، لكنها سوف تكون جلية في بعض الأطياف التي سوف نأخذها بالحسبان.

يمكن أن يدخل وجود رابطة مزدوجة كربون ـ كربون عاملاً جديداً، التماكب الهندسي الذي يمتلك تأثيرات هامة في امتصاص ذرات الكربون ذات التهجين sp^3.

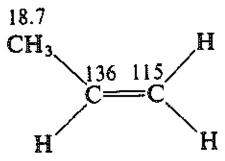
لكي نرى كيف يفعل هذا العامل الكيميائي الفراغي فعله، دعونا نقارن معطيات امتصاص البروبيلين مع معطيات امتصاص مقرون- ومفروق-2-البوتن. ودعونا نركز انتباهنا على كربون البروبيلين الميتيلي ونرى كيف يتأثر امتصاصه باستبدال واحد، من الهيدروجينات الفينيلية أو الآخر بزمرة متيلية. وننظر، طبعاً، إلى التأثيرات -γ.



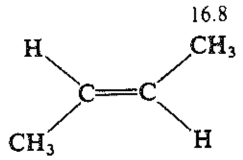
مفروق-2-البوتن



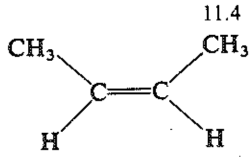
مقرون-2-البوتن



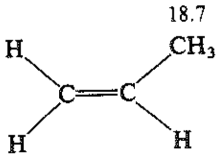
البروبيلين



مفروق-2-البوتن



مقرون-2-البوتن

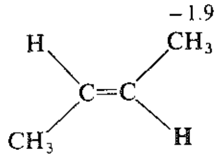


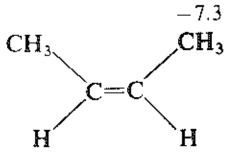
البروبيلين

يكون هذان التأثيران كما نرى، باتجاه الحقل العالي كلاهما: -7.3 ppm من أجل المماكب المقرون و -1.9 ppm من أجل المماكب المفروق. ولكن التأثير -γ من أجل مماكب مقرون سيكون أقوى بـ 5.4 ppm. ويعد نفوذ الكيمياء الفراغية في التأثيرات -γ في الألكنات شيئاً عاماً وهو مفيد فائدة قصوى في تحديد تشكيل المماكبات الهندسية.

حجم التأثيرات -γ

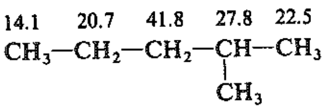
مقرون > مفروق



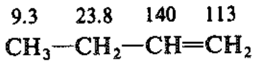


سوف نستخدم الانزياحات الكيميائية، في عملنا هنا بـ CMR، بطريقة عامة فقط: ليخبرنا عن تهجين ذرات الكربون المختلفة في الجزيء وبعض الشيء عن بيئاتها. وسوف نهتم بمناطق الطيف التي يحدث فيها الامتصاص وليس - باستثناء عندما تكون المماكبات الهندسية هي المقصودة - بقيم δ الدقيقة. وسنعود إلى هذه النقطة في المقاطع التالية عندما نناقش تحليل الهيدروكربونات.

مسألة 23.17 باستخدام قيم δ من أجل نظامي البنتان والمعطاة في هذه الفقرة (19.17) وكذلك التأثيرات -α و -β و -γ المحسوبة هناك من أجل زمرة المتيل، تنبأ بقيم δ من أجل كل كربون في 2-متيل البنتان. كيف تتقارن هذه القيم مع قيم δ الفعلية المبينة أدناه؟



2-متيل البنتان



1-البوتن

مسألة 24.17 (أ) باستخدام قيم δ من أجل البروبيلين ومن أجل مفروق ومقرون 2-البوتن والمبينة أعلاه، احسب التأثيرات -α و -β، لزمرة المتيل المضافة، في ذرتي الكربون المرتبطتين ارتباطاً مزدوجاً. (ب) قارن قيم δ من أجل البروبيلين مع تلك المبينة أعلاه من أجل 1-البوتن. احسب التأثيرات -β و -γ، لهذه الزمرة المضافة، في ذرتي الكربون المرتبطتين ارتباطاً مزدوجاً. كيف تتقارن التأثيرات -β هنا مع تلك الموجودة في الجزء (أ)؟ (جـ) من وجهة نظر البنية هل تتقارن التأثيرات -β في (أ) و (ب) تقارناً كاملاً.

مسألة 25.17 لقد حللت في المسألة 22.17 بعض أطياف CMR، على أساس عدد الإشارات والتفريق. أعـد تفحص هذه الأطياف في ضوء ما تعرفه عن الانزياحات الكيميائية. (أ) هل تستطيع معرفة أي استنتاجات إضافية حول بنى المركبات المجهولة؟ (ب) هل تستطيع نسب قمم أكثر لذرات كربون نوعية؟

المسألة 26.17 يظهر طيفا CMR للمماكبين الفراغيين 3-الهكسن قيم δ التالية:

مماكب B	مماكب A
14.3 20.6 131 131 20.6 14.3	13.9 25.8 131 131 25.8 13.9
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$

أيهما المماكب مقرون وأيهما المماكب مفروق؟

20.17 أطياف NMR وCMR للهيدروكربونات NMR and CMR spectra of hydrocarbons

سنجد من أجل الهيدروكربونات وأنواع المركبات الأخرى، أنه في الوقت الذي يساعدنا فيه الطيف تحت الأحمر في معرفة نوع المركب الذي نتعامل معه، فإن الطنين النووي المغناطيسي يساعدنا في معرفة ما هو هذا المركب.

عن ماذا نبحث في طيف NMR أو CMR للهيدروكربونات؟ في البداية ثمة قضية هي أين تظهر القمم، ويعتمد ذلك على الانزياحات الكيميائية. لا نحاول استذكار جدول قيم δ، لكننا نعرف، على وجه العموم، أين تمتص أنواع معينة من الكربون وأنواع معينة من البروتونات. وهكذا فإننا ننظر في البداية إلى ترتيب القمم.

سوف تعطي الألكانات والزمر المشبعة الشبيهة بالألكانات قمماً في الحقل العالي في كلا CMR وNMR: امتصاص ذرات الكربون ذات التهجين -sp^3 والبروتونات المرتبطة إليها.

تظهر الحلقة العطرية امتصاصاً في الحقل المنخفض في كلا CMR وNMR. كذلك تظهر الألكانات امتصاصاً مشابهاً في CMR لكن لا يكون كذلك في NMR؛ فالبروتونات الفينيلية تمتص في الحقل العالي بعيداً عن البروتونات العطرية وهذا ما يجعلنا نميز، في أغلب الأحيان، بين النوعين من البنية. (هذا التمييز يكون بطبيعة الحال جلياً في طيف تحت الأحمر).

وتعطي ذرات كربون الألكينات ذات التهجين –SP والمرتبطة ارتباطاً ثلاثياً قمماً تقع بين قمم ذرات الكربون ـ ذات التهجين sp^3 وذرات الكربون ذات التهجين sp^2.

ويزيح ارتباط ذرات كهرسلبية ـ هالوجين أو أكسجين أو نيتروجين ـ القمم نحو الحقل المنخفض في كلا CMR وNMR ولكنه لا يخرجها، عادة، إلى خارج المنطقة التي نتوقع أن نراها فيها.

إذاً، كما في أطياف تحت الأحمر، تساعدنا الانزياحات الكيميائية في الطنين النووي المغناطيسي في معرفة نوع المركب الذي نتعامل معه.

كي نعرف ما هو المركب الذي بين أيدينا، ننظر إلى عدد الإشارات وإلى تفريقها. وكما رأينا سابقاً في هذا الفصل، هذه الأمور هي التي تعطينا أقرب نظرة إلى البنية الدقيقة للجزيء. نرى كم هو عدد الأنواع من ذرات الكربون الموجودة وكم هو عدد البروتونات. ومن أجل كل كربون نرى كم هو عدد البروتونات المرتبطة به؛ ومن أجل كل بروتون نرى كم هو عدد البروتونات الأخرى المجاورة له.

تستطيع عند هذه النقطة الوصول إلى بنية وحيدة لمركب مجهول، وقد يكون لزاماً علينا العودة إلى الانزياحات

الكيميائية لإيضاح نقاط الغموض الباقية؛ على سبيل المثال، نقطة ارتباط المتبادل. ويمكننا استخدام التأثيرات ‎–γ‎ في CMR أو ثوابت التزاوج في NMR البروتون (الفقرة 14.17) لتشييد التشكيل حول الرابطة المزدوجة كربون ــ كربون. ويمكننا، في بعض الأحيان، فعل كل هذه الأمور باستخدام فقط الصيغة الجزيء وطيفاً أو آخراً من أطياف الطنين النووي المغناطيسي. يشكل NMR وCMR مع بعضهما فريقاً كبير القوة - ولا سيما إذا كان لدينا إضافة إليهما طيف تحت الأحمر.

21.17 أطياف NMR وCMR هاليدات الألكيل NMR and CMR spectra of alkyl halides

لقد استخدمنا عبر هذا الفصل، العديد من هاليدات الألكيل كأمثلة ونعرف جيداً كيف يغيي وجود هالوجين طيف الجزيء: فهو يسبب، على وجه العموم، انزياحاً نحو الحقل المنخفض في كلا CMR وNMR.

22.17 أطياف NMR وCMR الكحولات والإيترات. الربط الهيدروجيني. التبادل البروتوني

NMR and CMR spectra of alcohols and ethers. Hydrogen bonding. Proton exchange.

يكون امتصاص NMR البروتون الهيدروكسيلي (O–H) منزاحاً نحو الحقل المنخفض بسبب الربط الهيدروجيني. ويعتمد الانزياح الكيميائي الذي يلاحظ، عندئذ، على درجة الربط الهيدروجيني، الذي يعتمد بدوره على درجة الحرارة والتركيز وطبيعة المذيب. وكنتيجة لذلك، يمكن أن تظهر الإشارة في أي مكان في المجال δ1–5. وقد تختفي بين القمم التي تعزى إلى البروتونات الألكيلية، على الرغم من أن وجودها هناك يُستوحى من الحسبة البروتونية.

يعطي البروتون الهيدروكسيلي، بصورة اعتيادية، أحادية في طيف الـ NMR: لا تكون إشارته متفرقة بسبب البروتونات المجاورة وهو لا يفرق إشاراتها. فالتبادل البروتوني بين جزيئين (متماثلين) من الكحول يكون سريعاً إلى درجة أن البروتون - الآن هو في جزيء وبعد لحظة في جزيء آخر - لا يستطيع رؤية البروتونات المجاورة في تراكيبها المختلفة من الرصف السبيني، بل يراها في رصف وسطي وحيد.

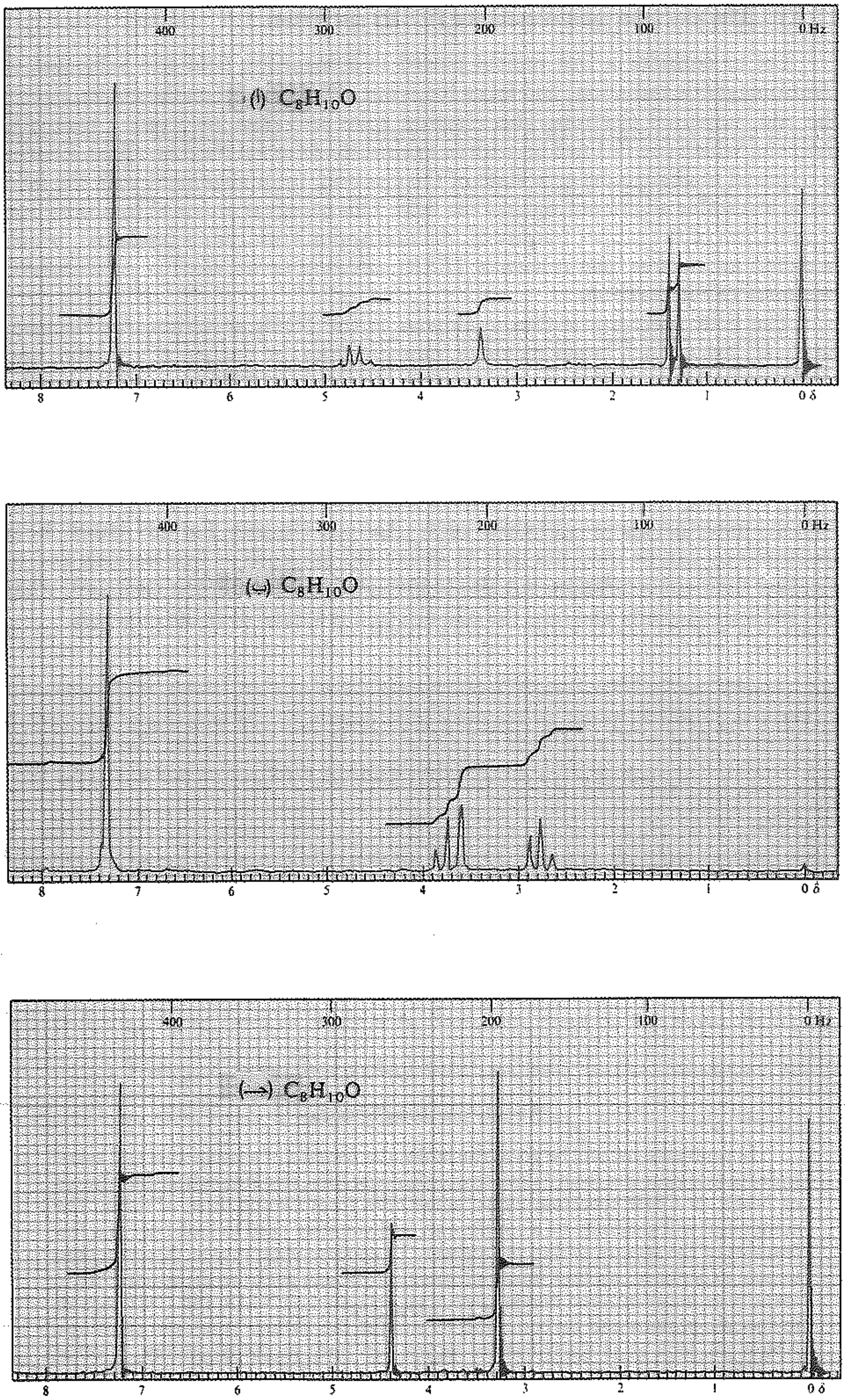
$$R^*\text{–O–}H^* + R\text{–O–}H \rightleftarrows R^*\text{–O–}H + R\text{–O–}H^*$$

ويمكن التسليم بأن الأكسجين في كحول أو إيتر يسبب، عبر تأثيره التحريضي، انزياحاً نحو الحقل المنخفض لإشارة البروتونات المجاورة: انزياحاً بالحجم نفسه تقريباً كالذرات الكهرسلبية الأخرى (الجدول 4.17).

مسألة 27.17 هل تستطيع اقتراح عملية يمكن أن تزيح قمة O–H المخفية إلى قمة مكشوفة؟

مسألة 28.17 (أ) تظهر عينات جافة جداً ونقية من الكحولات تفريقاً سبين - سبينياً في إشارات O–H. ما هو التفريق الذي تتوقعه من أجل كحول أولي؟ وكحول ثانوي؟ وكحول ثالثي؟ (ب) ويختفي هذا التفريق عند إضافة آثار من حمض أو أساس. اكتب معادلات تبين كيف يتسرع التبادل البروتوني بالحمض (H:B)؛ وبالأساس (:B).

مسألة 29.17 أعط بنية أوبنى تتلاءم مع كل من أطياف NMR المبنية في الشكل 30.17.



الشكل 30.17 : طيف NMR البروتوني من أجل المسألة 29.17

تمارس الزمرة الهيدروكسيلية، في طيف CMR، تأثيرات قوية متبعة النمط العام الذي تتبعه المتبادلات الكهرسلبية: تأثيرات α– في المجال +40 حتى +50 ppm؛ وتأثيرت β– في المجال +7 حتى +10 ppm؛ وتأثيرات γ– في المجال –2 حتى –6 ppm.

23.17 طيف الطنين السبيني الالكتروني The electron spin resonance (ESR) spectrum

دعونا نأخذ بعين الاعتبار جذراً حراً موضوعاً في حقل مغناطيسي ويخضع لإشعاع كهرطيسي؛ ونركز انتباهنا، ليس على النوى، بل على الالكترون الفردي غير المتزاوج. فهذا الالكترون يلف (له سبين) ومن ثم يولد عزماً مغناطيسياً يمكن أن يرتصف مع الحقل المغناطيسي الخارجي أويكون معاكساً له. ويلزم طاقة لتغيير الحالة السبينية للالكترون من الإرتصاف مع الحقل إلى الإرتصاف الأقل استقراراً المعاكس للحقل. وتتأمن هذه الطاقة من امتصاص إشعاع ذو تواتر معين. فينتج طيف امتصاص يدعى طيف الطنين السبيني الالكتروني (ESR) أو طيف الطنين البارامغناطيسي الالكتروني (EPR).

وهكذا فإن طيف ESR يشبه طيف NMR. لكن الالكترون يمتلك عزماً مغناطيسياً أكبر كثيراً من العزم المغناطيسي لنواة البروتون وتلزم طاقة أكبر لعكس السبين. ففي حقل قوته NMR عند 14 ميغا هرتز تقريباً فإن امتصاص ESR يحدث عند تواتر أعلى كثيراً: 9000 ميغا هرتز أي في منطقة الأمواج الميكروية.

تظهر إشارات ESR تفريقاً كما في إشارات NMR، وللسبب نفسه تماماً، التزاوج مع بعض سبينات النوى المجاورة: على سبيل المثال، بروتونات قرب ذرات الكربون التي تحمل ـ أو تساعد على حمل ـ الكترون فردي. ولهذا السبب يمكن استخدام مطيافية ESR ليس فقط لكشف وجود الجذور الحرة ولقياس تركيزها، بل أيضاً، لإعطاء دليل حول بناها: ماذا تكون هذه الجذور الحرة وكيف ينتشر الالكترون الفردي فوق الجزيء.

مسألة 30.17 على الرغم من أن جميع الالكترونات لها سبين فإن الجزيئات التي تحتوي على الكترونات فردية فقط ـ الجذور الحرة فقط ـ هي التي تعطي أطياف ESR. لماذا هذا الأمر؟ (إرشاد: خذ بالحسبان (أ) أن واحداً من الشفع الالكتروني فقط هو الذي ينعكس سبينه أو (ب) أن كلا الالكترونين في الشفع ينعكس سبينهما).

مسألة 31.17 اذكر، في كل من الحالات التالية، ما هو الجذر الحر المسؤول عن طيف ESR وبين كيف ينشأ التفريق الملاحظ. (أ) التشعيع X– ليوديد المتيل: إشارة ذات أربعة خطوط. (ب) التشعيع γ– عند 77K للبروبان ونظامي البوتان: إشارات متناظرة ذات 8 خطوط و7 خطوط. (جـ) كلوريد ثلاثي فنيل المتيل + توتياء: إشارة معقدة جداً.

حول تحليل الأطياف

سوف تعطى، في المسائل، الصيغة الجزيء للمركب ويطلب منك استخراج بنيته من صفاته الطيفية؛ في بعض الأحيان من طيف تحت الأحمر وحده أو من طيف NMR وحده أو من طيف CMR وحده، وفي بعض الأحيان من طيفين أو ثلاثة من هذه الأطياف. وسوف يكون المركب، على وجه العموم، بسيطاً ولا تحتاج إلا إلى أن تنظر في بعض ملامح الأطياف لتجد الجواب. لتثبيت إجابتك واكتساب خبرة ابحث عن أكثر ما تستطيع الحصول عليه من

المعلومات من الأطياف؛ حاول أن تتعرف على أكثر ما تستطيع من عصائب تحت الأحمر وحاول أن تنسب جميع إشارات NMR وCMR لبروتونات وذرات كربون معينة وحاول تحليل التفريقات السبين - السبينية المختلفة. وفوق كل ذلك انظر في كل ما تستطيع إيجاده من الأطياف: في المختبر أو في الكتب الأخرى أو في مصورات الأطياف في المكتبة.

وثمة أطياف إضافية من أجلك لتحليلها في نهاية الفصل 17 من مرشد الدراسة.

مسائل

1. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من مجموعات معطيات NMR التالية:

(أ) $C_3H_3Cl_5$

آ ثلاثية، 1H، δ 4.52

ب ثنائية، 2H، δ 6.07

(ب) $C_3H_5Cl_3$

آ أحادية، 3H، δ 2.20

ب أحادية، 2H، δ 4.02

(جـ) C_4H_9Br

آ ثنائية، 6H، δ 1.04

ب متعددة، 1H، δ 1.95

جـ ثنائية، 2H، δ 3.33

(د) $C_{10}H_{14}$

آ أحادية، 9H، δ 1.30

ب أحادية، 5H، δ 7.28

(هـ) $C_{10}H_{14}$

آ ثنائية، 6H، δ 0.88

ب متعددة، 1H، δ 1.86

جـ ثنائية، 2H، δ 2.45

د أحادية، 5H، δ 7.12

(و) C_9H_{10}

آ خماسية، 2H، δ 2.04

ب ثلاثية، 4H، δ 2.91

جـ أحادية، 4H، δ 7.17

(ز) $C_{10}H_{13}Cl$

آ أحادية، 6H، δ 1.57

ب أحادية، 2H، δ 3.07

جـ أحادية، 5H، δ 7.27

(ح) $C_{10}H_{12}$

آ متعددة، 2H، δ 0.65

ب متعددة، 2H، δ 0.81

جـ أحادية، 3H، δ 1.37

د أحادية، 5H، δ 7.17

(ط) $C_9H_{11}Br$

آ خماسية، 2H، δ 2.15

ب ثلاثية، 2H، δ 2.75

جـ ثلاثية، 2H، δ 3.38

د أحادية، 5H، δ 7.22

(ي) $C_3H_5ClF_2$

آ ثلاثية، 3H، δ 1.75

ب ثلاثية، 2H، δ 3.63

2. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من مجموعات معطيات CMR التالية:

(أ) C_3H_5Cl

آ ثلاثية، δ 45.3

ب ثنائية، δ 59.0

(ب) C_4H_9Br

آ رباعية، δ 20.9

ب ثنائية، δ 30.7

جـ ثلاثية، δ 42.2

(جـ) $C_3H_6Cl_2$

آ رباعية، δ 22.4

ب ثلاثية، δ 49.5

جـ ثنائية، δ 55.8

(د) C_3H_5Br

آ ثلاثية، δ 32.6

ب ثلاثية، δ 118.8

جـ ثنائية δ 134.2

(هـ) C_6H_{10}

آ ثلاثية، δ 22.9

ب ثلاثية، δ 25.3

جـ ثنائية، δ 127.2

(و) $C_4H_8Br_2$

آ رباعية، δ 10.9

ب ثلاثية، δ 29.0

جـ ثلاثية، δ 35.5

د ثنائية، δ 54.3

3. حدد هوية المماكبات الفراغية 1،3–ثنائي برومو–1،3–ثنائي متيل حلقي البوتانات إعتماداًعلى أطيافها.

مماكب X: أحادية، 6H، δ 2.13

أحادية، 4H، δ 3.21

مماكب Y: أحادية، 6H، δ 1.88

ثنائية، 2H، δ 2.84

ثنائية، 2H، δ 3.54

ثنائيات تمتلك تباعداً متساوياً

4. عندما يعالج المسيتيلين (طيف NMR، الشكل 10.17) بـ HF و SbF_5 في محلول SO_2 السائل، لوحظت في طيف NMR القمم التالية، وكلها أحادية: 6H، δ 2.8؛ 3H، δ 2.9؛ 2H، δ 4.6؛ و 2H، δ 7.7. إلى أي مركب يعزى هذا الطيف؟ انسب جميع القمم الموجودة في الطيف.

ما هي أهمية مثل هذه الملاحظة بالنسبة لنظرية كيميائية؟

5. ما هو الشرح الممكن للاختلافات التالية في انزياح الكيميائي من أجل البروتونات العطرية؟ البنزين δ 7.37، التولوين δ 7.17، بارا الزيلين δ 7.05، المسيتيلين δ 6.78؟

6. (أ) أعطى المركب A، C_5H_8، عند الهدرجة الحفزية مقرون–1،2–ثنائي ميتيل حلقي البروبان. وقد اعتبرت ثلاث بنى متماكبة ممكنة من أجل A، اعتماداً على ذلك. ما هي هذه البنى؟ (ب) غياب الامتصاص تحت الأحمر عند 890 سم$^{-1}$ جعل إحدى البنى غير مرغوبة، ما هي هذه البنية؟ (جـ) أظهر طيف NMR لـ A إشارتين عند δ 2.22 و δ 1.04 نسبة شدتيهما 1:3. أي من البنى الثلاث في (أ) تتلاءم مع هذا؟ (د) وجدت القمة الرئيسة في طيف الكتلة عند m/e 67. ما هو الأيون الذي يمكن أن تعزى إليه هذه القمة، وكيف تعلل وفرته؟ (هـ) اصطنع المركب A بخطوة واحدة من مركبات مفتوحة السلسلة. كيف ترى حدوث ذلك؟

7. يظهر التحليل بأشعة-X أن الـ [18]-أنّولن annulene-[18] (المسألة 9، من مسائل نهاية الفصل 14، n = 9) يكون مسطحاً. كما يظهر طيف NMR عصابتين عريضتين: 1.1 τ و 11.8 τ نسبة مساحتيهما 1:2. (أ) هل تتلاءم هذه الخواص مع العطرية؟ اشرح ذلك. (ب) هل تتوقع عطرية من أجل هذا المركب؟ اشرح ذلك. (إرشاد: ارسم بحذر صيغة بنيوية للمركب متذكراً الزوايا بين الروابط ومبيناً جميع ذرات الهيدروجين).

8. يظهر طيف NMR في درجة حرارة الغرفة لـ 2،2،3،3،-رباعي كلوروالبوتان قمم حادة وحيدة. ويسبب انخفاض درجة الحرارة ازدياد عرض هذه القمة حتى تنفصل نهائياً عند -45°س، إلى قمتين (أحاديتين) غير متساويتي الشدة: (أ) علل تأثير درجة الحرارة، (ب) ما أهمية عدم تساوي الشدتين في طيف درجة الحرارة المنخفضة؟ (جـ) تكون القمة الأكبر في طيف درجة الحرارة المنخفضة في الحقل المنخفض بالنسبة للقمة الأصغر. إذا أعطيت أن الهالوجينات تمارس تأثير نزع الحجب من الموضع يساري (gauche) هل تستطيع أن تكون أكثر نوعية في إجابتك عن (ب)؟

9. أعطى الهيدروكربون B، C_6H_6 طيف NMR فيه إشارتان: 6.55 δ و 3.84 δ نسبة مساحتيهما 1:2. وعندما سخن B في البيريدين مدة ساعتين تحول كمياً إلى البنزين.
وأعطت هدرجة B اللطيفة المركب C الذي أظهرت أطيافه ما يلي: طيف الكتلة وزناً جزيئياً 82؛ لا يوجد روابط مزدوجة في الطيف تحت الأحمر؛ توجد قمة عريضة واحدة عند δ2.34 في طيف NMR.
(أ) ما هو عدد الحلقات الموجودة في C (انظر المسألة 29.13)؟ (ب) ما هو عدد الحلقات التي (ربما) توجد في B؟ ما هو عدد الروابط المزدوجة في B؟ (جـ) هل تستطيع اقتراح بنية من أجل B؟ ومن أجل C؟ (د) في طيف NMR لـ B كانت الإشارة الموجودة في الحقل العالي خماسية والإشارة الموجودة في الحقل المنخفض ثلاثية. كيف ينبغي أن تفسر هذا التفريق؟

10. يمكن شرح 1،2،3،4،5،6-سداسي كلورو حلقي الهكسانات الخمسة المعروفة بعبارات الترتيب الاستوائي (e) أو المحوري (a) لذرات الكلور المتعاقبة: eeeeee و eeeeea و eeeeaa و eeaeea و eeeaaa. وقد قيست أطياف NMR لها.
أي من هذه سوف يعطي (أ) قمة واحدة فقط (مماكبين)؛ (ب) قمتين، 1H:5H (مماكب واحد)؛ (جـ) قمتين، 2H:4H (مماكبين)؟
(د) أي واحد من المماكبين في (أ) تتوقع أن لا يظهر تغيراً في طيف NMR عند درجة حرارة منخفضة؟ وأي واحد سوف يظهر تفريقاً إلى قمتين؟ تنبأ بالمساحات النسبية للقمم من أجل الحالة الأخيرة.

11. على الرغم من أن طيف NMR لـ مفروق-4-ثالثي بوتيل-1-برومو حلقي الهكسان يكون معقداً فإن إشارة أحد البروتونات تكون واضحة (3.83 δ) في الحقل المنخفض بعيداً عن الإشارات الأخرى. ما هو هذا البروتون ولماذا يعطي هذه الإشارة؟ (ب) يظهر الماكب المقرون قمة مقابله لكنها تكون عند 4.63 δ؟ وعلى فرض أن زمرة ثالثي البوتيل لا تمارس أي تأثير مغناطيسي مباشر، إلى ماذا تنسب هذا الفرق في الانزياحات الكيميائية بين الطيفين؟ هذه المعطيات نموذجية وتعد أساساً لمبدأ عام يربط التهايؤ بالانزياح الكيميائي. ما هو هذا المبدأ العام؟

12. يظهر طيف NMR لبرومو حلقي الهكسان قمة في الحقل المنخفض (1H) عند δ 4.16. وتكون هذه الإشارة قمة وحيدة في درجة حرارة الغرفة، ولكن عند −75°س تنفصل هذه القمة إلى قمتين غير متساويتي المساحة (لكنها تمثل بمجملها بروتوناً واحداً): δ 3.97 و δ 4.64 نسبة مساحتيهما 1.0:4.6. كيف تفسر انفصال القمتين؟ على ضوء المبدأ العام في المسألة السابقة أي تهايؤ للجزيء يكون مسيطراً وما هي النسبة المئوية (عند −75°س) للجزيئات التي تعطي هذه التهايؤ؟

13. يظهر طيف CMR، عند الدرجة 90°س، لمقرون الديكالين (المسألة 6) ثلاث قمم ذات شدات نسبية 1:2:2. وعند −50°س يظهر الطيف خمس قمم متساوية الشدة.

(أ) علل تأثير درجة الحرارة.

(ب) لم تنزاح القمة الأصغر في طيف درجة الحرارة العالية عند هبوط درجة الحرارة؛ لكن القمتين الأخريين تفعلان ذلك. إلى أي كربون تعزى هذه القمة الأصغر؟

(جـ) انسب، نسباً نهائياً بقدر ما تستطيع، القمم الموجودة في كلا الطيفين إلى ذرات الكربون الموجودة في مقرون الديكالين.

14. (أ) أعطى فلوريد ثالثي البوتيل وفلوريد إيزو البروبيل طيفي NMR التاليين:

فلوريد ثالثي البوتيل: ثنائية، δ1.30، J = 20 هرتز

فلوريد إيزو البروبيل: ثنائيتان، 6H δ1.23، J = 23 هرتز و 4 هرتز

متعددتان، 1H δ 4.64، J = 48 هرتز و 4 هرتز

كيف تفسر كلاً من هذين الطيفين؟ (إرشاد: انظر الفقرة 13.17).

(ب) عندما حل فلوريدا الألكيل السابقان في SbF_5 السائل، استحصل على طيفي NMR التاليين:

من فلوريد ثالثي البوتيل: أحادية، δ 4.35

من فلوريد إيزو البروبيل: ثنائية، 6H δ 5.06، J = 4 هرتز

متعددة، 1H δ 13.5، J = 4 هرتز

إلى أي جزيء يعزى كل من هذين الطيفين؟ (إرشاد: ماذا يستنتج من اختفاء ما يقرب من نصف القمم الملاحظة من الجزء (أ)؟). هل الانزياح الكبير جداً نحو الحقل المنخفض هو ما تتوقعه من جزيئات تشبه هذه الجزيئات؟ ما هي الأهمية الجوهرية لهذه الملاحظات بالنسبة لنظرية عضوية؟

15. تعطي معالجة كلوريد نيو البنتيل بالأساس القوي أميد الصوديوم ($NaNH_2$) هيدروكربون له الصيغة C_5H_{10}، ينحل بسهولة في حمض الكبريت المركز، لكنه لا يتأكسد بالبرمنغنات المعتدلة الممددة والباردة. يظهر طيف NMR له امتصاصاً عند δ 0.20 و δ 1.05 وتكون نسبة مساحتي القمتين 3:2. وعندما يجرى التفاعل نفسه باستخدام هاليد ألكيل موسوم، $(CH_3)_3CCD_2Cl$، يمتلك المنتج المستحصل قمة M^+ عند m/e 71. ما هي البنية المرغوبة لهذا الهيدروكربون وكيف يحتمل تشكله؟ هل تتلاءم نتيجة تجربة الوسم مع آليتك؟ (إرشاد: انظر الفقرة 17.13).

16. عندما عولج كلوريد الميتالليل $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$ بأميد الصوديوم في محلول رباعي هيدرو الفوران، استحصل على هيدرو كربون، C_4H_6 أعطى طيف NMR التالي:

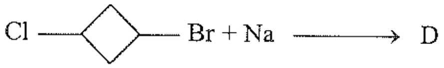
آ ثنائية، 2H، δ 0.83، J = 2 هرتز

ب ثنائية، 3H، δ 2.13، J = 1 هرتز

جـ متعددة، 1H، δ 6.40

(أ) ما هي البنية المرغوبة لهذا الهيدروكربون، وبأي آلية يحتمل تشكله؟ (ب) ما المنتج المتوقع الحصول عليه من كلوريد الألليل بالتفاعل نفسه؟

17. حضر هيدروكربون D بطريقتين مختلفتين:

(i) 

1-برومو-3-كلورو حلقي البوتان

(ii) $CH_2=CH-CH_2-CHN_2 \xrightarrow{\text{ضوء}} D$

ديازوميتان الألليل

تظهر مقياسية طيف الكتلة وزناً جزيئياً مقداره 54 من أجل D. (ما هي صيغته الجزيئية؟).
وقد وجد أن D يمتلك زمن احتفاظ، في الكروماتوغرافيا الغازية، مختلفاً عن حلقي البوتن أو البوتاديئن أو ميتيلين حلقي البروبان. وكان D مستقراً عند 180°س (على عكس حلقي البوتن) لكنه قد تحول إلى البوتاديئن عند 225°س.
وأظهر طيف NMR لـ D: آ، أحادية، 2H، δ 0.45؛ ب، متعددة، 2H 1.34 δ؛ جـ، متعددة، 2H 1.44 δ.
(أ) ما هي البنية الوحيدة من أجل D، التي تكون متلائمة مع جميع هذه الحقائق؟ (إرشاد: عند تحليل طيف NMR، خذ الكيمياء الفراغية بعين الاعتبار). (ب) بأي تفاعل مشهور يتشكل D في (i)؟ وفي (ii)؟

18. يعطي ثلاثي حلقي البروبيل الميتانول (R_3COH، R = حلقي البروبيل) طيف NMR معقداً جداً في المنطقة 0.2 - 1.1 δ، وهو شفاف في منطقة فوق البنفسجي القريب. ويمتلك محلول من الكحول السابق في حمض الكبريت المركز الخواص التالية:

(1) انخفاض نقطة التجمد يقابل أربعة جسيمات من أجل كل جزيء مذاب.

(2) امتصاص فوق بنفسجي شديد (λ_{max} 270 ن م، ε_{max} 22000).

(3) طيف NMR ذو قمة واحدة، أحادية، δ 2.26.

وعندما يمدد المحلول ويعادل فإن الكحول الأصلي يستعاد.

(أ) ما هي المادة التي تتشكل في محلول حمض الكبريت؟ بين كيف أن تشكلها يعلل كلاً من الحقائق (1) – (3). كيف تفسر الاستقرارية العالية لهذه المادة؟ (إرشاد: انظر الفقرتين 6.13 و 17.16).

(ب) يعطي محلول 2-حلقي بروبيل-2-البروبانول في حمض قوي طيف NMR التالي:

آ أحادية، 3H، δ 2.60

ب أحادية، 3H، δ 3.14

جـ متعددة، 5H، δ 3.5 - 4

ويعطي محلول مشابه من 2-حلقي بروبيل-1،1،1-ثلاثي ديتريو-2-البروبانول طيفاً مشابهاً باستثناء نقصان مساحة آ و ب إلى نصف ما كانت عليه.

ما هو الاستنتاج العام حول المواضع النسبية لزمرتي الميتيلين الذي ينبغي عليك استنتاجه؟ هل تستطيع اقتراح هندسة نوعية للجزيء تكون متلائمة ليس فقط مع هذا الطيف، بل مع جوابك عن الجزء (أ) أيضاً؟ (إرشاد: استخدم مجسمات).

19. حدد هوية كل من المماكبين التاليين الذين لهما الصيغة $C_{20}H_{18}O$:

المماكب E (ن.ا 88°س) آ أحادية، 1H، 2.23 δ

ب ثنائية، 1H، 3.92 δ، J = 7 هرتز

جـ ثنائية، 1H، 4.98 δ، J = 7 هرتز

د أحادية، 10H، 6.81 δ

هـ أحادية، 5H، 6.99 δ

المماكب F (ن.ا 88°س) آ أحادية، 1H، 2.14 δ

ب أحادية، 2H، 3.55 δ

جـ قمة عريضة، 15H، 7.25 δ

ما هو الاختبار الكيميائي البسيط الوحيد الذي يميز بين هذين المماكبين؟

20. يمتلك الطيف تحت الأحمر مقرون-1،2-حلقي البنتان ديول عصابة امتطاط O–H عند تواتر أخفض من تواتر الزمرة OH- الحرة ولا تختفي هذه العصابة حتى عند التمديد الشديد. لا يظهر مفروق-1،2-حلقي البنتان ديول مثل هذه العصابة. هل تستطيع اقتراح شرح ممكن؟

21. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطياف NMR البروتوني الموجودة في الشكل 31.17.

22. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطياف CMR الموجودة في الشكل 32.17.

23. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطياف NMR البروتوني الموجودة في الشكل 33.17.

24. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع كل من أطياف CMR الموجودة في الشكل 34.17.

25. أعط بنية أو بنى تتلاءم مع طيف CMR الموجود في الشكل 35.17.

26. أعط بنية أو بنى من أجل المركب G المبين طيفاه CMR و NMR البروتوني في الشكل 36.17.

27. أعط بنى المركبات H و I و J اعتماداً على أطياف تحت الأحمر لها (الشكل 37.17) وعلى أطياف NMR البروتوني لها (الشكل 38.17).

28. الجيرانيول germaiol، $C_{10}H_{18}O$، تربين وجد في زيت الورد ويعطي أطياف تحت الأحمر و CMR و NMR البروتوني المبينة في الشكل 39.17. وثمة شواهد معطاة في المسألة التالية يمكن استخراج بنيته منها؛ ولكن قبل حل تلك المسألة، دعونا نرى حجم المعطيات التي يمكن الحصول عليها من الأطياف وحدها.

(أ) تفحص الطيف تحت الأحمر. هل الجيرانيول أليفاتي أم عطري؟ ما هي الزمرة الوظيفية الموجودة بوضوح؟ استنتج من الصيغة الجزيئية ما هي الزمر التي ينبغي أن تكون موجودة في الجزيء؟ هل يتأكد وجود هذه الزمر من الطيف

تحت الأحمر؟

(ب) تفحص طيف CMR. كم عدد الإشارات الموجودة فيه؟ كيف يتقارن هذا مع عدد ذرات الكربون المعطى في الصيغة الجزيئية؟ ماذا ينبؤك هذا عن جزيء الجيرانيول؟

(جـ) انظر الآن إلى تعددية الإشارات المدونة من أجل إشارات CMR. ما هو عدد الهيدروجينات المرتبطة بكل كربون؟ ما هو عدد الزمر المتيلية (إن وجدت) التي يدل عليها الطيف؟ ما هو عدد زمر الميتيلين؟ ما هو عدد ذرات الهيدروجين التي تحمل هيدروجيناً واحداً فقط؟ وما هو عدد الذرات التي لا تحمل أي هيدروجين؟

(د) عند هذه النقطة، كم عدد ذرات الكربون والهيدروجين التي يمكنك تفسير وجودها من خلال طيف CMR؟ ما هي الذرات (إذا كان ثمة أي منها) التي لا تزال مفقودة؟ ما هي الزمرة الوظيفية التي يكون وجودها الأكثر استحساناً؟ هل هذا يتفق مع ما قد رأيته في الطيف تحت الأحمر؟ اعتماداً على قيم δ بين أي كربون في طيف CMR يحمل هذه الزمرة الوظيفية؟ وما هو عدد ذرات الهيدروجين الموجودة على ذلك الكربون؟

(هـ) يبدو جلياً أن الإشارات g و h و i و j في طيف CMR تكون بعيدة عن الإشارات الست الأخرى. بأخذ الصيغة الجزيئية للجيرانيول بالحسبان وكذلك قيم δ والاستنتاجات التي استخرجتها حتى الآن من طيف CMR، هل الجيرانيول أليفاتي أم عطري؟ إذا كان عطرياً كم عدد الحلقات؟ وإذا كان أليفاتياً ما هو عدد (إذا كان ثمة أي منها) الروابط المزدوجة؟ هل ثمة أي روابط مزدوجة كربون ـ أكسجين؟

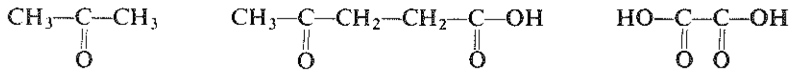
(و) حدد، في طيف NMR البروتوني، عدد الهيدروجينات المقابل لكل إشارة اعتماداً على منحني التكامل. اعتماداً على قيم الانزياحات الكيميائية وعلى ما هو محفوظ في ذاكرتك من معطيات تحت الأحمر، ما نوع البروتون الذي يمكن أن يعطي كل إشارة؟

(ز) عندما يخض الجيرانيول مع D_2O تختفي قمة NMR البروتوني الموجودة عند δ 3.32، لماذا تختفي؟

(ح) اكتب الزمر التي يكون وجودها في الجزيء مستحباً كما هو محدد في طيف NMR البروتوني. كم عدد الزمر المتيلية الموجودة (إذا كان ثمة أي منها)؟ وكم عدد زمر الميتيلين؟ وكم عدد البروتونات الفينيلية أو الأليلية؟ ما هي العلاقات المقترح وجودها بين هذه الزمر استناداً إلى قيم الانزياحات الكيميائية والتفريق وإلخ...؟

(ط) حاول الآن، باستخدام جميع المعلومات التي بحوزتك، وضع القطع بعضها مع بعض، وارسم بنى محتملة للجيرانيول. بأخذ مصدر الجيرانيول بالحسبان هل تكون بعض هذه البنى مستحبة أكثر من غيرها؟

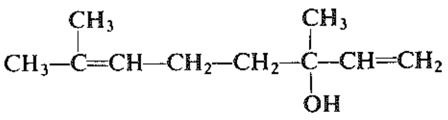
29. الجيرانيول، $C_{10}H_{18}O$، تربين وجد في زيت الورد ويضم جزيئين من البروم ويعطي رباعي بروميد، $C_{10}H_{18}OBr_4$. يمكن أن يتأكسد إلى ألدهيد ذي عشر ذرات كربون والى حمض كربوكسيلي ذي عشر ذرات كربون. ويعطي بالأكسدة العنيفة:



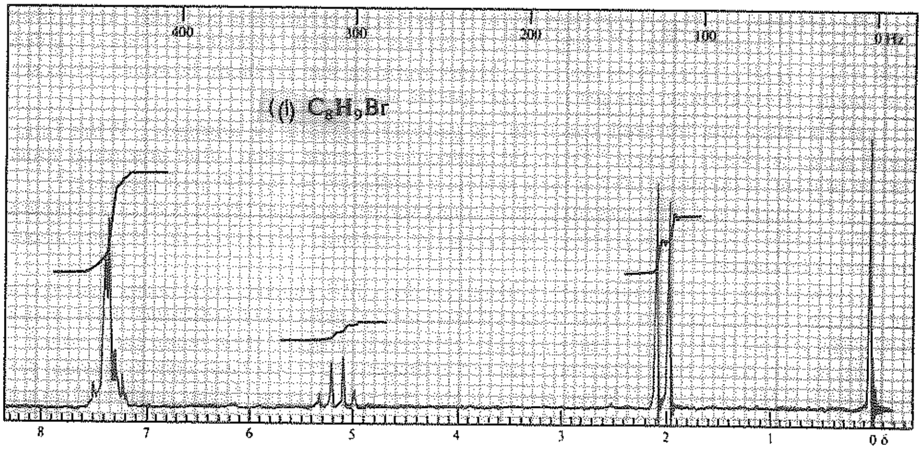
(أ) باستذكار قاعدة الإيزوبرن (الفقرة 25.11) ما هي البنية الأكثر استحساناً للجيرانيول؟ (ب) يمكن أن يحول النيرول (المسألة 25، من مسائل نهاية الفصل 13) مثل الجيرانيول إلى الكحول المشبع نفسه ويعطي كالجيرانيول منتجات الأكسدة نفسها، لكنه يمتلك خواصاً فيزيائية مختلفة. ما هي العلاقة البنيوية الأكثر احتمالاً بين الجيرانيول والنيرول؟ (جـ) الجيرانيول مثل النيرول يتحول بحمض الكبريت إلى α-تربينول (المسألة 25، من مسائل نهاية الفصل 13) لكنه

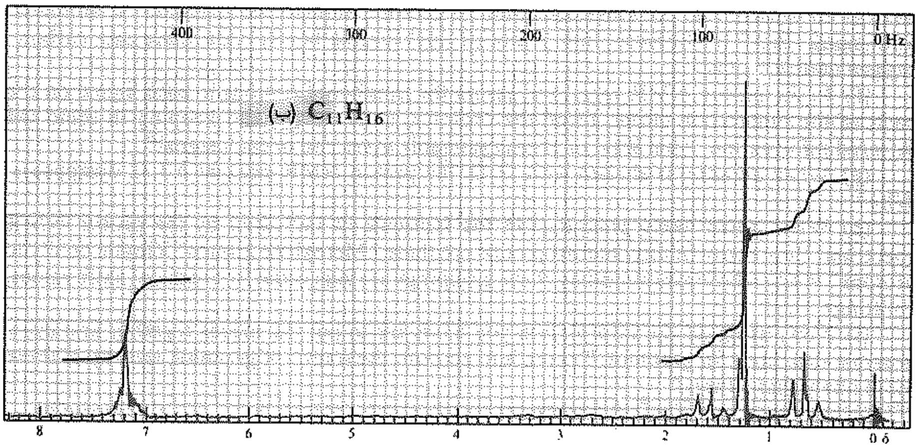
يتحول ببطء أكثر كثيراً من النيرول. اعتماداً على هذا، ما هي البنى التي يمكن أن تحددها للنيرول والجيرانيول؟ (إرشاد: استخدم مجسمات).

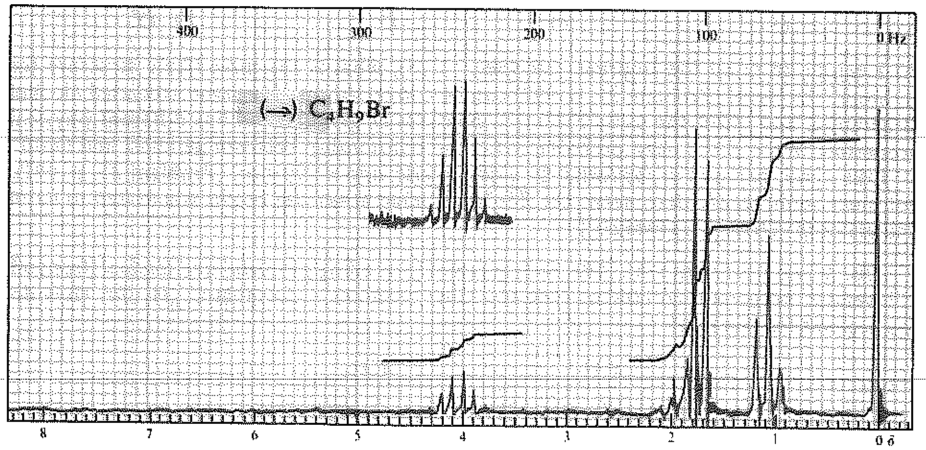
30. عند معالجة كلا الجيرانيول (المسألة السابقة) واللينالول linalool (من زيت اللافاندر والبيرغاموت والكزبرة) بـ HBr ينتج البروميد ذو الصيغة $C_{10}H_{17}Br$ نفسه. كيف تفسر هذه الحقيقة؟



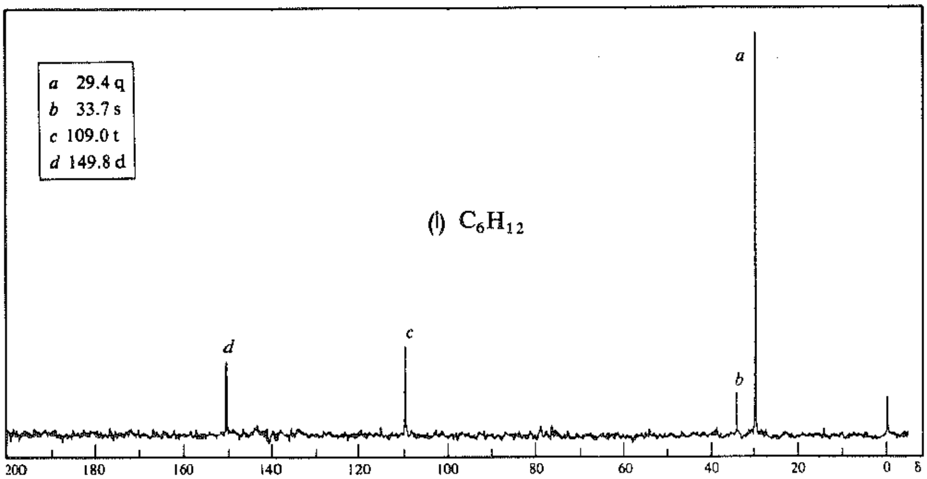
اللينالول



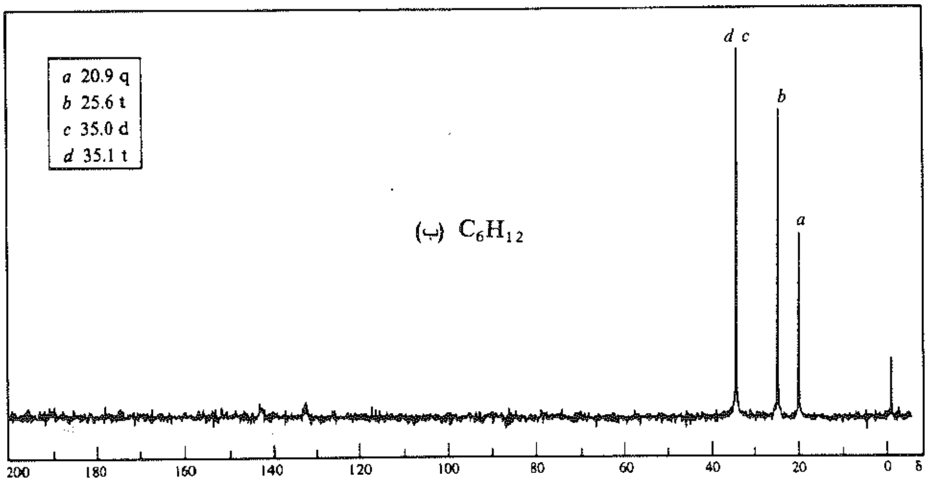




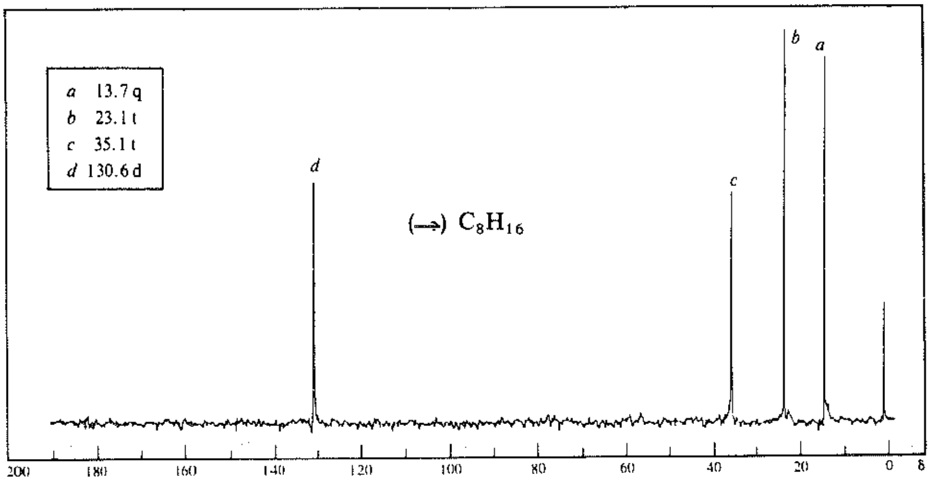
الشكل 31.17 : أطياف NMR البروتوني من أجل المسألة 21



Sadtler 232C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

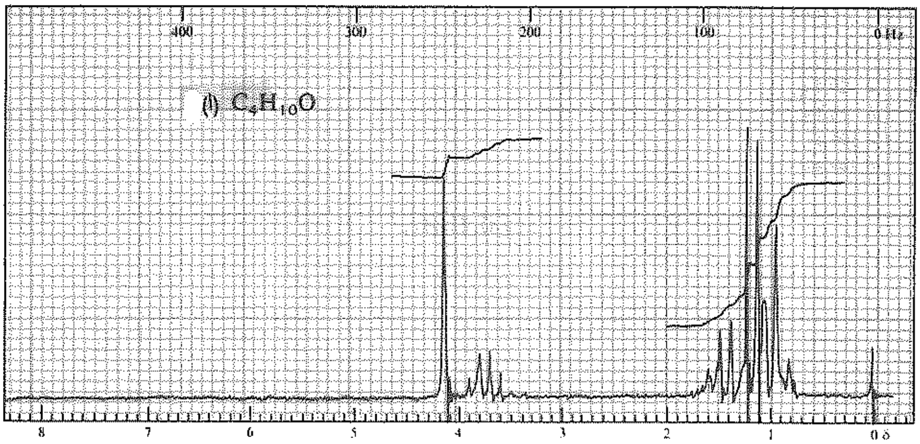


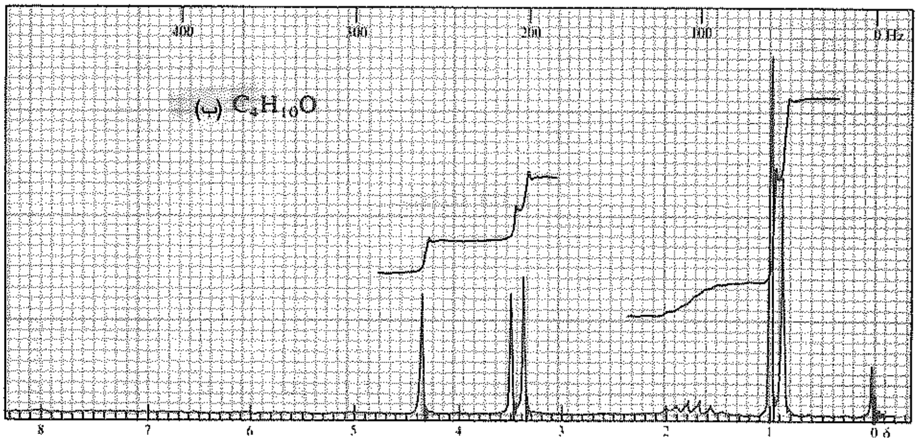
Sadtler 431C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

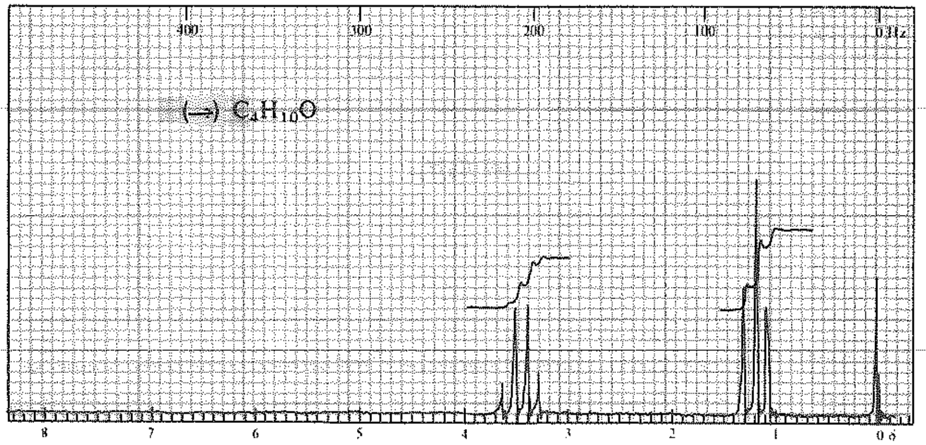


Sadtler 3217C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1978).

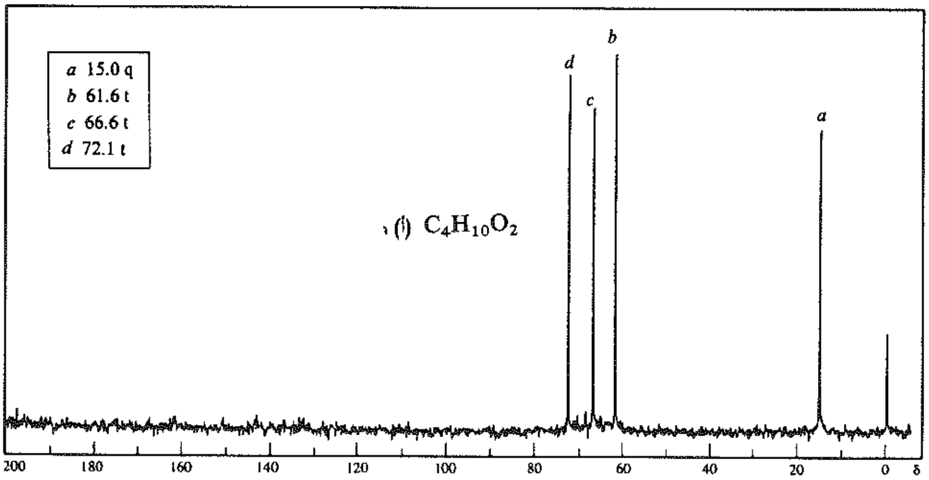
الشكل 32.17 : أطياف CMR من أجل المسألة 22



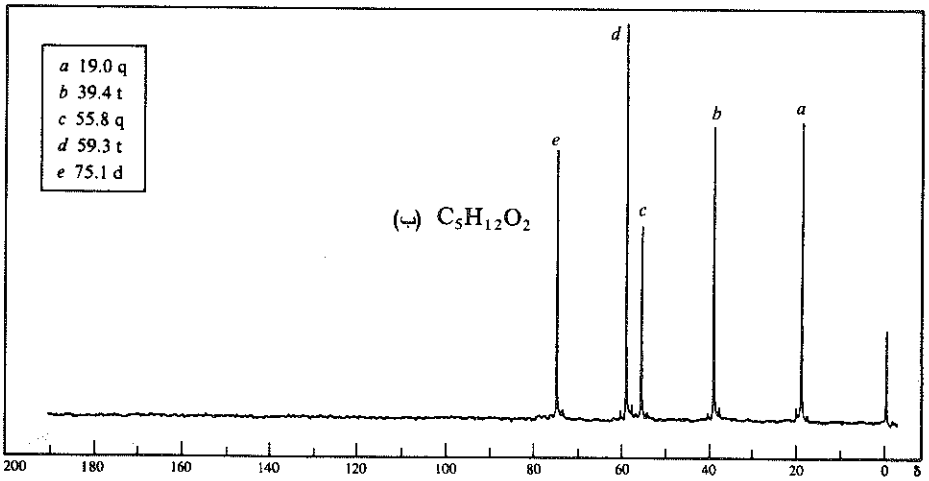




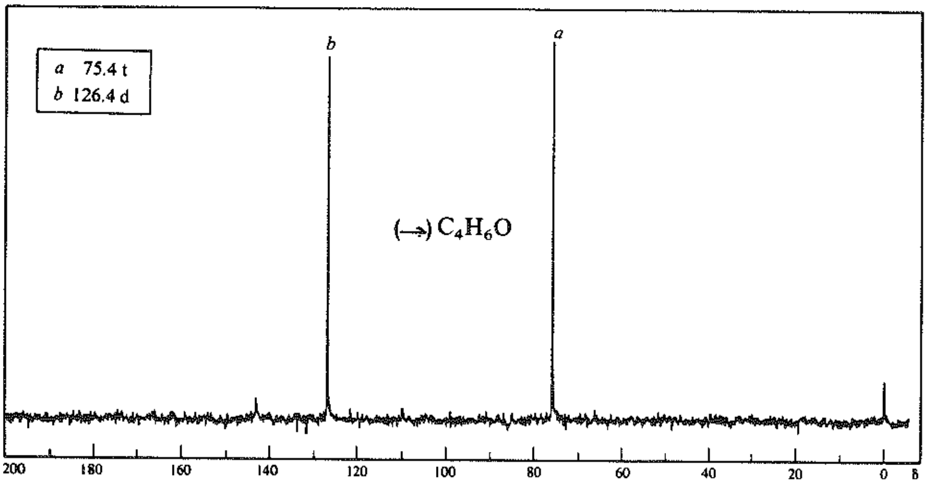
الشكل 33.17 : أطياف NMR البروتوني من أجل المسألة **23**



Sadtler 692C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

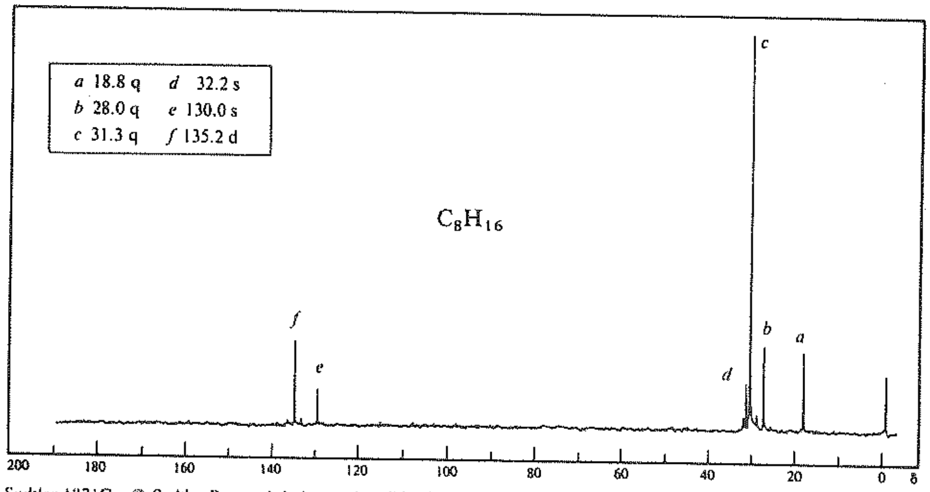


Sadtler 1875C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



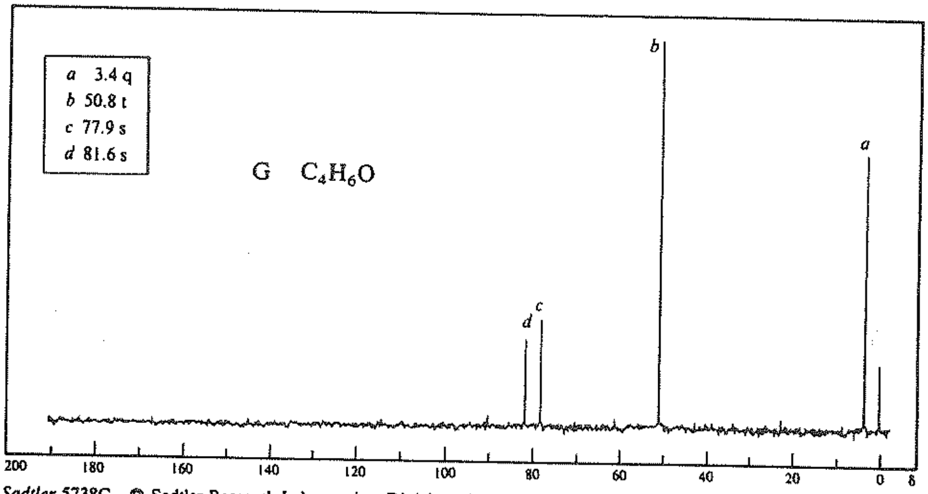
Sadtler 765C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

الشكل 34.17 : أطياف CMR من أجل المسألة 24

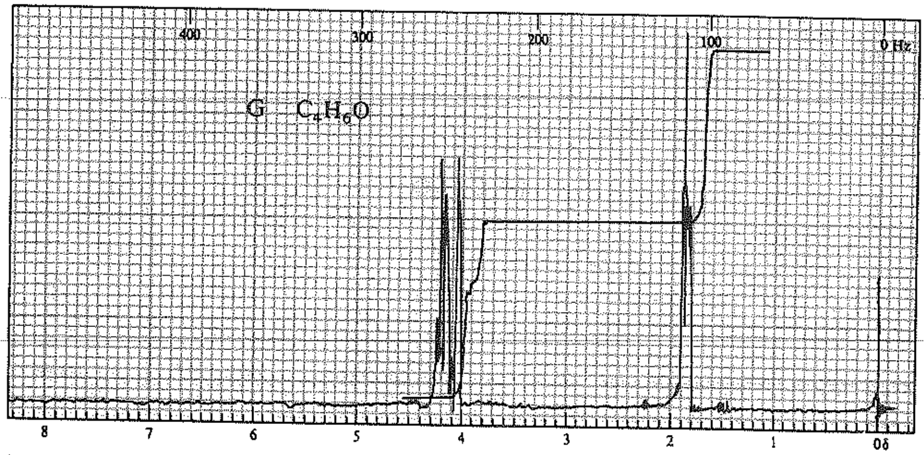


Sadtler 1821C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).

الشكل 35.17 : طيف CMR من أجل المسألة 25

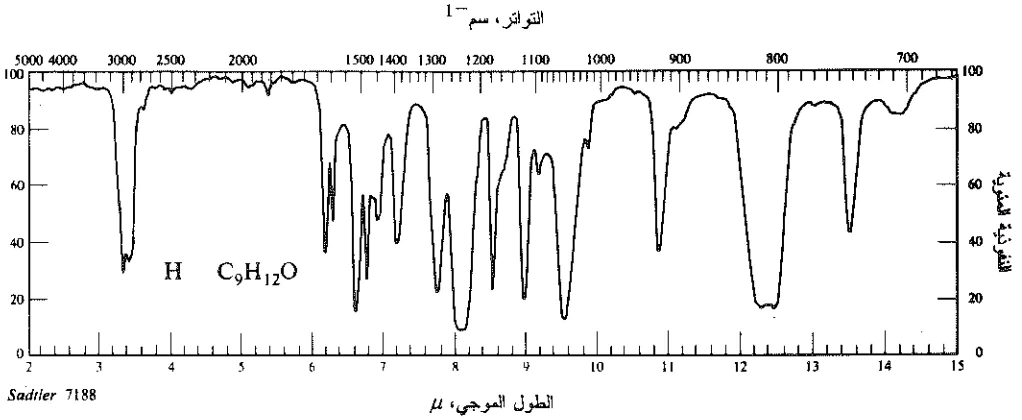


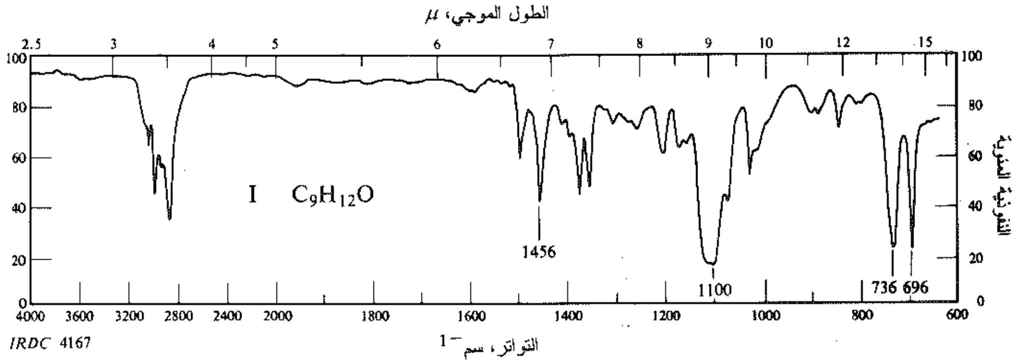
Sadtler 5738C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1978).

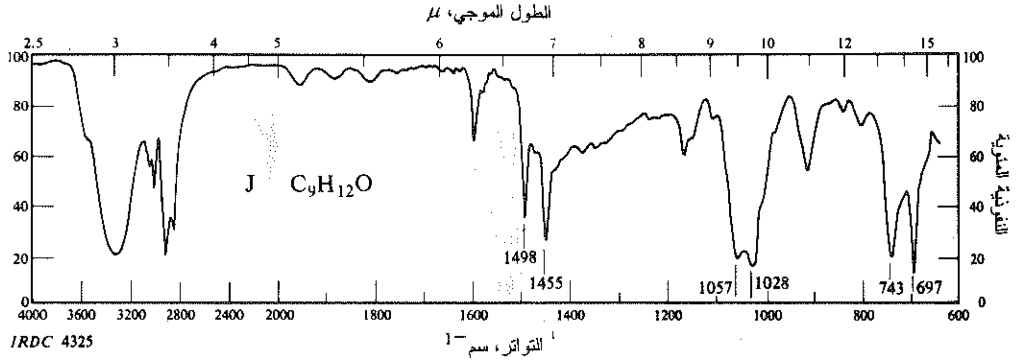


Sadtler 22726M © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

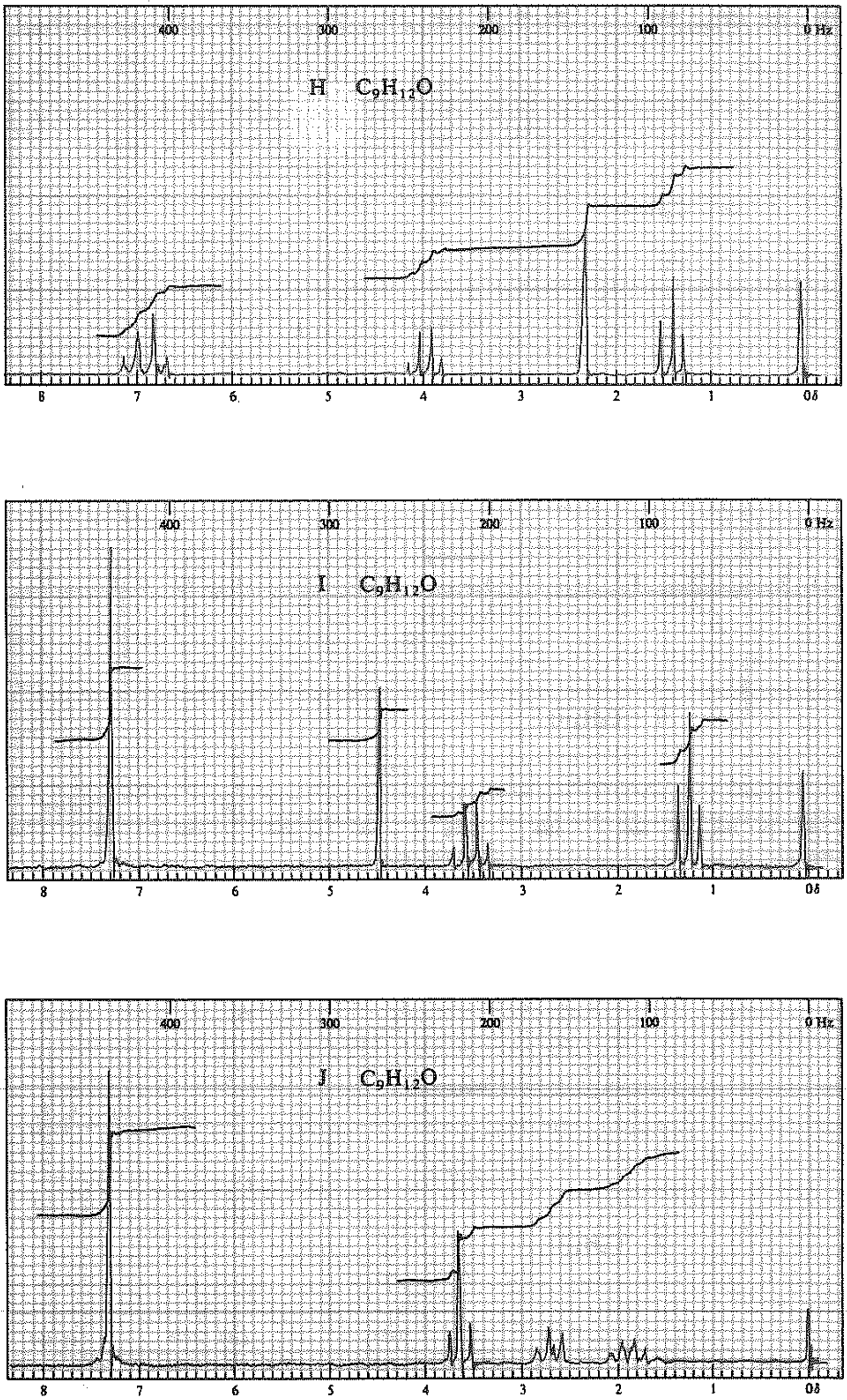
الشكل 36.17 : طيفا CMR و NMR البروتوني من أجل المسألة 26



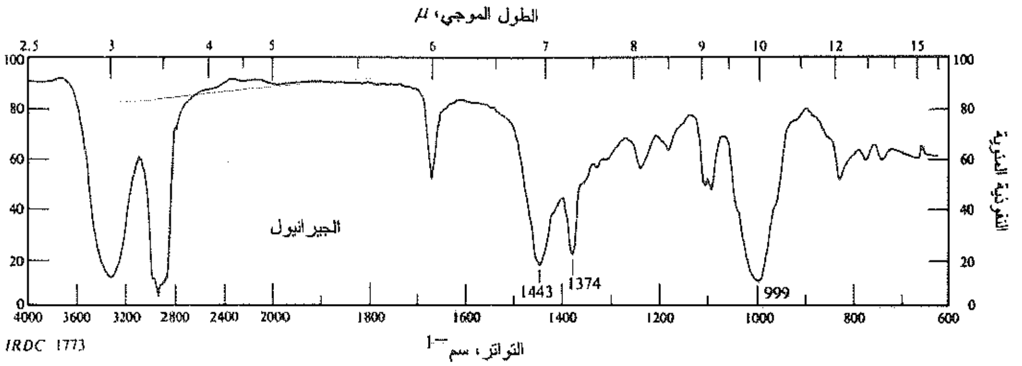


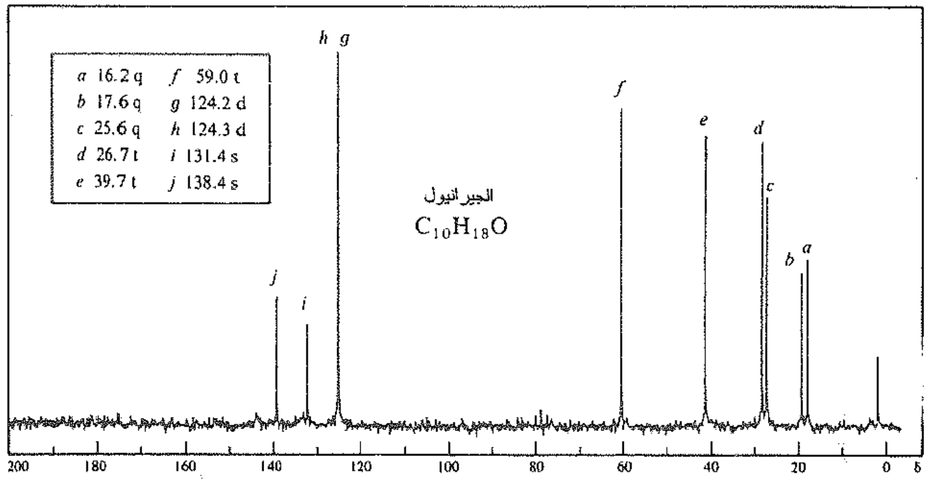


الشكل 37.17 : أطياف تحت الأحمر من أجل المسألة 27

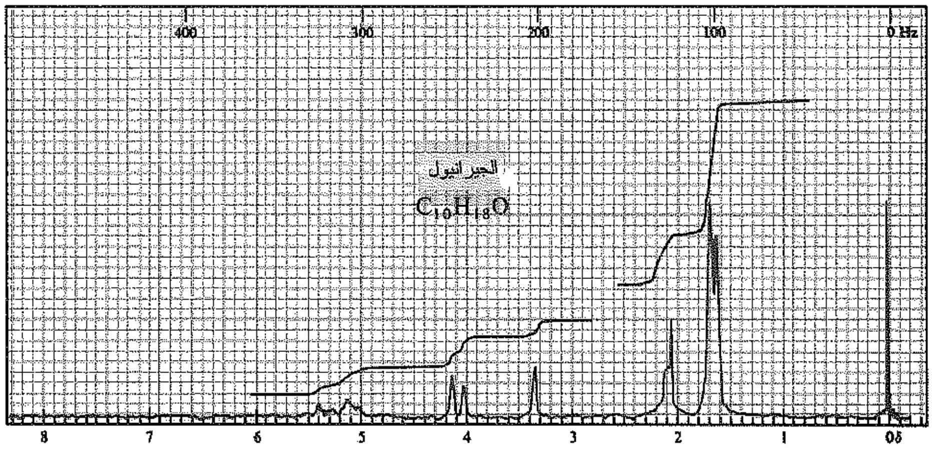


الشكل 38.17 : أطياف NMR من أجل المسألة 27

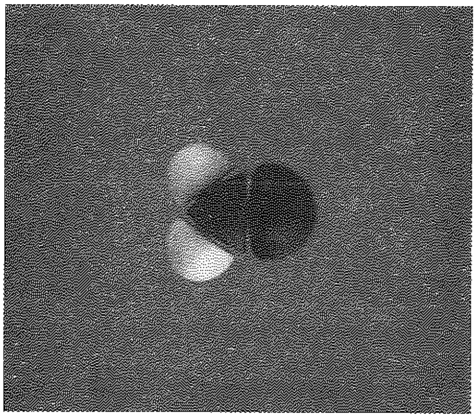




Sadtler 1249C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).



الشكل 39.17 : أطياف تحت الأحمر و CMR و NMR البروتوني من أجل المسألة 28



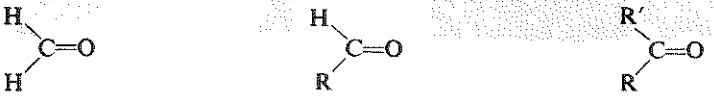
18

الألدهيدات والكيتونات Aldehydes and Ketones

الإضافة النوكليوفيلية *Nucleophilic Addition*

1.18 البنية Structure

الألدهيدات مركبات صيغتها العامة RCHO، والكيتونات مركبات صيغتها العامة RR'CO، ويمكن للزمر R، R' أن تكون أليفاتية أو عطرية. (في الألدهيد الذي صيغته HCHO، R تكون H).

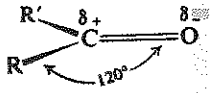


تحتوي كل من الألدهيدات والكيتونات زمرة كربونيل، C=O، وتدعى إجمالاً في معظم الأحيان مركبات الكربونيل. وتحدد زمرة الكربونيل بشكل كبير كيمياء الألدهيدات والكيتونات.

ليس من المستغرب أن نجد أن الألدهيدات والكيتونات تشابه بعضها إلى حد بعيد في معظم خواصها. على كل حال، توجد ذرة هيدروجين مرتبطة إلى زمرة الكربونيل في الألدهيد، وزمرتان عضويتان مرتبطتان إلى زمرة الكربونيل في الكيتونات. يؤثر هذا الفرق في البنية في خواصهما بطريقتين: (أ) تتأكسد الألدهيدات بسهولة، بينما تتأكسد الكيتونات بصعوبة فقط، (ب) الألدهيدات، عادة، أكثر تفاعلية من الكيتونات تجاه الإضافة النوكليوفيلية، وهو التفاعل المميز لمركبات الكربونيل.

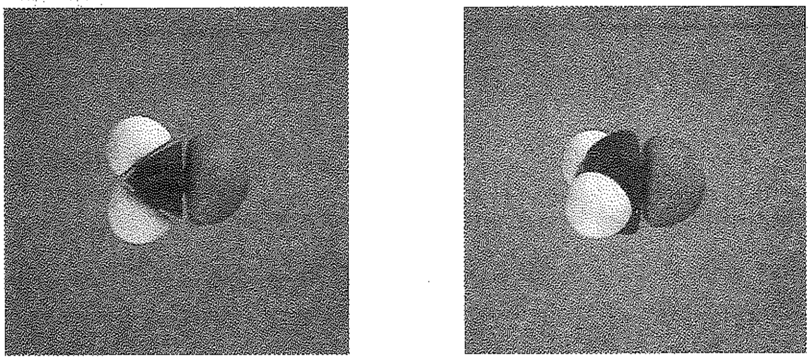
دعنا نفحص بنية زمرة الكربونيل. يرتبط كربون الكربونيل إلى ثلاث ذرات أخرى بالروابط σ: حيث تستخدم هذه الروابط المدارات sp^2 (الفقرة 10.1) وهي تقع في مستوٍ واحد وتتباعد عن بعضها بـ 120°. إن المدار p الباقي لذرة الكربون يتراكب مع المدار p لذرة الأكسجين مشكلاً رابطة π؛ وبالتالي يرتبط الكربون والأكسجين برابطة مزدوجة. ويكون جوار الجزيء المحيط مباشرة بكربون الكربونيل مستوياً أي يقع الأكسجين وكربون الكربونيل، والذرتان

المرتبطتان إلى كربون الكربونيل في مستوٍ واحد.



تمسك الكترونات رابطة الكربونيل معاً ذرات مختلفة تماماً في الكهرسلبية، لهذا السبب تحدث المشاركة مع الالكترونات بالتساوي؛ وعلى وجه الخصوص فإن الكترونات السحابة π القابلة للحركة تسحب بقوة باتجاه الذرة الأكثر كهرسلبية، أي الأكسجين.

تتوافق هذه الحقائق مع الصورة المدارية لزمرة الكربونيل. ويبين الانعراج الالكتروني، والدراسات الطيفية للألدهيدات والكيتونات أن الكربون والأكسجين والذرتين الأخريين المرتبطتين إلى كربون الكربونيل تقع في مستوٍ واحد، وأن زوايا الروابط الثلاثة إلى الكربون قريبة جداً من 120° (انظر الشكل 1.18). ويدل عزم ثنائي القطب الكبير (D 2.3 - 2.8) للألدهيدات والكيتونات على أن الكترونات زمرة الكربونيل تتشارك بها بشكل غير متساوٍ تماماً. وسوف نرى كيف تحدد بنية زمرة الكربونيل الخواص الفيزيائية والكيميائية للألدهيدات والكيتونات.



الشكل 1.18 : التشكيل الالكتروني والشكل الجزيئي: زمرة الكربونيل. طراز الفورم ألدهيد، HCHO: من وجهتين.

2.18 التسمية Nomenclature

تشتق الأسماء العامة للألدهيدات من أسماء الحموض الكربوكسيلية الموافقة باستبدال -ألدهيد بحمض -ايك» (لمعرفة الأسماء العامة للحموض الكربوكسيلية انظر الفقرة 2.19). وتسمى ألدهيدات السلسلة المتفرعة بصفتها مشتقات لألدهيدات السلسلة المستقيمة، وللإشارة إلى موضع الارتباط نستعمل الأحرف اليونانية -α، -β، -γ، -δ... إلخ. والكربون -α هو الذي يرتبط مع الزمرة -CHO.

$$\begin{matrix} \delta & \gamma & \beta & \alpha & \\ C - & C - & C - & C - & CHO \end{matrix}$$

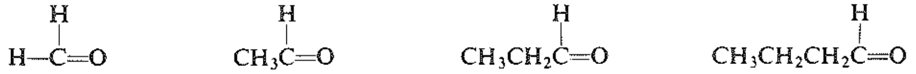
تستعمل في التسميات العامة

وتتبع تسمية الـ IUPAC للألدهيدات النموذج المعتاد، وتعد السلسلة الأطول التي تحمل الزمرة -CHO البنية الأساس وتسمى بإضافة -ال إلى الألكان الموافق، ويشار إلى موضع التبادل برقم، ويراعى أن يكون كربون الكربونيل دائماً هو C-1.

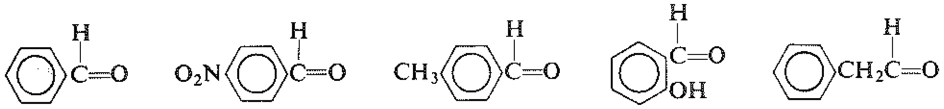
5 4 3 2 1

C – C – C – C – CHO   تستعمل في تسميات *IUPAC*

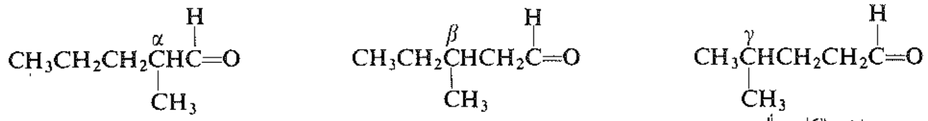
نلاحظ أن الـ C-2 في تسمية IUPAC توافق ألفا في التسمية العامة.



نظامي البوتير ألدهيد — البوتانال | البروبيون ألدهيد — البروبانال | الأسيت ألدهيد — الإيتانال | الفورم ألدهيد — الميتانال



فنيل الأسيت ألدهيد — فنيل الإيتانال | الساليسيل ألدهيد — أورتو هيدروكسي البنزألدهيد | بارا التولو ألدهيد | بارا نترو البنزألدهيد | البنزألدهيد

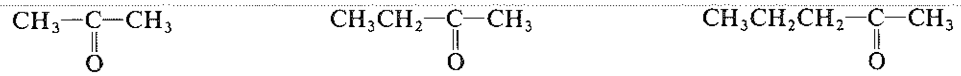


إيزو الكابرو ألدهيد — γ-متيل لافالير ألدهيد — 4-متيل البنتانال | β-متيل الفالير ألدهيد — 3-متيل البنتانال | α-متيل الفالير ألدهيد — 2-متيل البنتانال

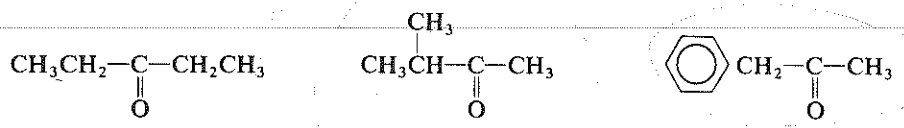
يكون لأبسط كيتون أليفاتي الاسم العام: أسيتون، وفي معظم الكيتونات الأليفاتية الأخرى نسمي الزمرتين المرتبطتين إلى كربون الكربونيل نتبع ذلك بكلمة كيتون. نسمي الكيتون الذي يرتبط فيه كربون الكربونيل إلى حلقة بنزين -الفينون كما هو موضح أدناه.

وحسب نظام الـ IUPAC، تعد السلسلة الأطول التي تحمل زمرة الكربونيل البنية الأساسية، وتسمى بإضافة -ون إلى الألكان الموافق، ويشار إلى مواضع الزمر المختلفة بأرقام، ويعطى كربون الكربونيل أخفض رقم ممكن.

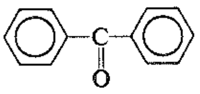
في بعض المركبات المتعددة الزمر الوظيفية، يمكن أن يشار إلى وجود زمرة الكربونيل بالسابقة أوكسو- مع رقم يظهر موضعها في الجزيء.



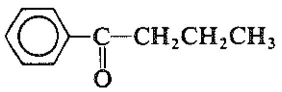
متيل نظامي بروبيل الكيتون — 2-البنتانون | إتيل متيل الكيتون — البوتانون | الأسيتون — البروبانون



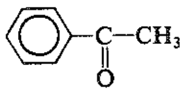
بنزيل متيل الكيتون — 1-فنيل-2-البروبانون | إيزوبروبيل متيل الكيتون — 3-متيل-2-البوتانون | ثنائي إتيل الكيتون — 3-البنتانون



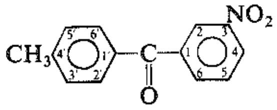
البنزوفينون



نظامي البوتيروفينون



الأسيتوفينون



4΄-متيل-3-نترو البنزوفينون

3.18 الخواص الفيزيائية Physical properties

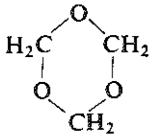
إن قطبية زمرة الكربونيل تجعل الألدهيدات والكيتونات مركبات قطبية، وبالتالي تملك نقاط غليان أعلى من المركبات اللاقطبية التي لها نفس الوزن الجزيئي. وتكون هذه المركبات وحدها غير قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية بين الجزيئات فهي تحتوي على هيدروجين مرتبط إلى الكربون. وبالنتيجة فهي تملك نقاط غليان أخفض من الكحولات أو الحموض الكربوكسيلية المشابهة. فمثلاً، قارن بين نظامي البوتير ألدهيد (ن. غ 76°س) وإتيل متيل الكيتون (ن. غ 80°س) مع نظامي البنتان (ن. غ 36°س) وثنائي إتيل الإيتر (ن. غ 35°س) من ناحية وبين الكحول نظامي البوتيل (ن. غ 118°س) ومع حمض البروبيونيك (ن. غ 141°س) من ناحية أخرى.

إن ذوبان الألدهيدات والكيتونات الأخفض في الماء من المحتمل أن يكون بسبب الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات المذيب والمذاب. ويمكن الوصول إلى ذوبان حدي في المركبات التي تحوي خمس ذرات كربون. تذوب الألدهيدات والكيتونات في المذيبات العضوية العادية.

إن الفورم ألدهيد غاز (ن. غ 21°س)، ويستعمل إما على شكل محلول مائي (فورمالين) أو على شكل أحد بوليمراته الصلبة: البارافورم ألدهيد $(CH_2O)_n$ والتريوكسان $(CH_2O)_3$. وعندما يطلب الفورم ألدهيد الجاف للتفاعل مع كاشف غرينيار، نحصل عليه بتسخين البارافورم ألدهيد أو التريوكسان.

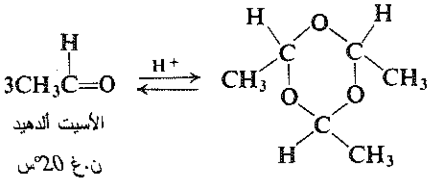
$$\sim CH_2OCH_2OCH_2O \sim$$

بارا الفورم ألدهيد



التريوكسان

ويتحرر الأسيت ألدهيد (ن. غ 20°س) غالباً من التريمر الأعلى غلياناً بتسخين التريمر مع حمض.



الأسيت ألدهيد

ن.غ 20°س

بارا الألدهيد

ن.غ 125°س

الجدول 1.18 : الألدهيدات والكيتونات

	ن.ا °س	ن.غ °س	الذوبانية غ/100 غ H_2O
الفورم ألدهيد	-92	-21	ذواب جداً
الأسيت ألدهيد	-121	20	∞
البروبيون ألدهيد	-81	49	16
نظامي البوتير ألدهيد	-99	76	7
نظامي الفالير ألدهيد	-91	103	قليل الذوبان
الكابرو ألدهيد		131	قليل الذوبان
الهبتا ألدهيد	-42	155	0.1
فنيل الأسيت ألدهيد		194	قليل الذوبان
البنز ألدهيد	-26	178	0.3
أورتو التولو ألدهيد		196	
ميتا التولو ألدهيد		199	
بارا التولو ألدهيد		205	
الساليسيل ألدهيد (أورتو هيدروكسي البنز ألدهيد)	2	197	1.7
بارا هيدروكسي البنز ألدهيد	116		1.4
الأنيس ألدهيد	3	248	0.2
الفانيلين	82	285	1
البيبرونال	37	263	0.2
الأسيتون	-94	56	∞
إتيل متيل الكيتون	-86	80	26
2-البنتانون	-78	102	6.3
3-البنتانون	-41	101	5
2-الهكسانون	-35	150	2.0
3-الهكسانون		124	قليل الذوبان
إيزوبوتيل متيل الكيتون	-85	119	1.9
الأسيتوفينون	21	202	
البروبيوفينون	21	218	

4.18 التحضير Preparation

نوضح أدناه بعض الطرائق المخبرية الكثيرة لتحضير الألدهيدات والكيتونات، والكثير منها معروف لدينا مسبقاً. تتضمن بعض هذه الطرائق عمليات أكسدة وإرجاع يتحول فيها الكحول أو الهيدروكربون أو كلوريد الحمض إلى ألدهيد أو كيتون يحوي نفس العدد من ذرات الكربون. تتضمن طرائق أخرى تشكل روابط كربون ـ كربون جديدة وتنتج ألدهيدات أو كيتونات تحوي عدداً أكبر من ذرات الكربون بالمقارنة مع المواد الابتدائية.

يستخدم في الإنتاج الصناعي، غالباً طرائق خاصة أو يجري بتطوير الطرائق المخبرية باستخدام كواشف رخيصة: يصنع الفورم ألدهيد والأسيتون بأكسدة الميتانول والكحول الإيزوبروبيلي على التوالي بوساطة الهواء بوجود حفاز. نحصل على بعض الألدهيدات بطريقة أوكسو، وهذه الألدهيدات تعد منتجات أولية (الفقرتان 6.6 و 8.29).

تحضير الألدهيدات

1. أكسدة الكحولات الأولية. نوقشت في الفقرتين 15.6 و 4.18.

$$R{-}CH_2OH \xrightarrow{\text{كلوروكرومات البيريدنيوم}} R{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}{=}O$$

كحول 1° — ألدهيد

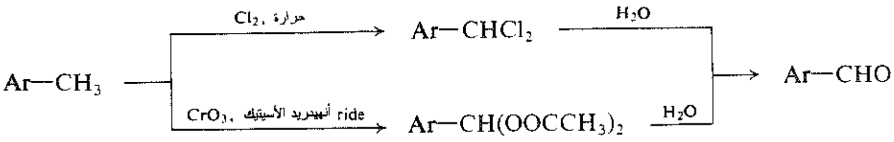
أمثلة:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{كلوروكرومات البيريدنيوم}} CH_3CH_2CH_2CHO$$

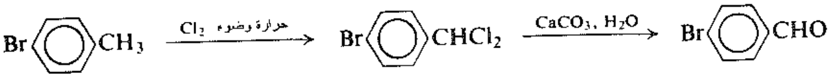
كحول نظامي البوتيل — نظامي البوتير ألدهيد

1-البوتانول — البوتانال

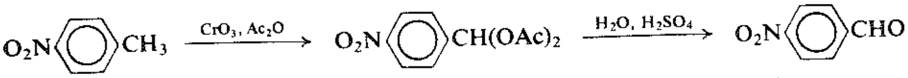
2. أكسدة متيلات البنزين. نوقشت في الفقرة 4.18.



أمثلة:



بارا برومو التولوين — بارا برومو البنزألدهيد



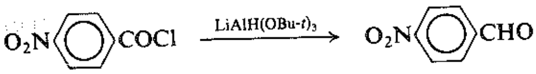
بارا نترو التولوين — بارا نترو البنزألدهيد

3. إرجاع كلوريدات الحمض. نوقش في الفقرة 4.18.

$$R{-}COCl \text{ أو } Ar{-}COCl \xrightarrow{LiAlH(OBu{-}t)_3} R{-}CHO \text{ أو } Ar{-}CHO$$

كلوريد الحمض — الألدهيد

أمثلة:



كلوريد بارا نترو البنزويل — بارا نترو البنزألدهيد

4. تفاعل ريمر ـ تيمان. الألدهيدات الفينولية. نوقش في الفقرة 13.24.

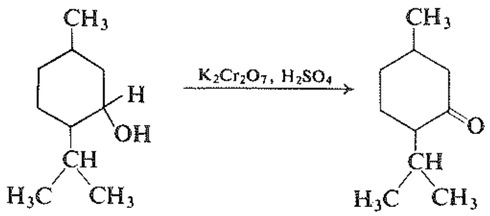
تحضير الكيتونات

1. أكسدة الكحولات الثانوية. نوقشت في الفقرتين 15.6 و 4.18.

$$R{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}H}{-}R' \xrightarrow{CrO_3 \text{ أو } K_2Cr_2O_7} R{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}R'$$

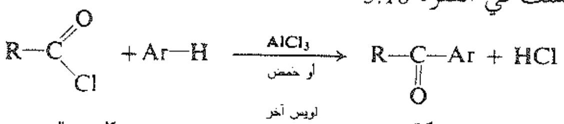
كحول 2° — كيتون

أمثلة:



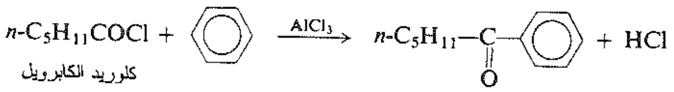
(-)-المينتول (-)-المينتون

2. أسيلة فريدل ـ كرافت. نوقشت في الفقرة 5.18



كلوريد الحمض ـ كيتون

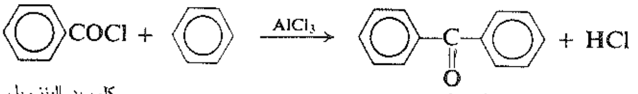
أمثلة:



كلوريد الكابرويل

نظامي بنتيل فنيل الكيتون

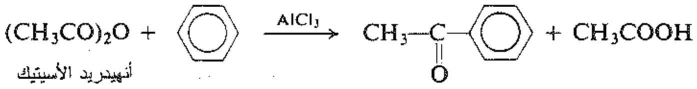
عدم إعادة ترتيب لزمرة نظامي البنتيل



كلوريد البنزويل

البنزوفينون

(ثنائي فنيل الكيتون)

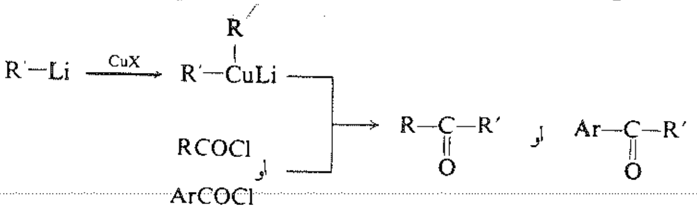


أنهيدريد الأسيتيك

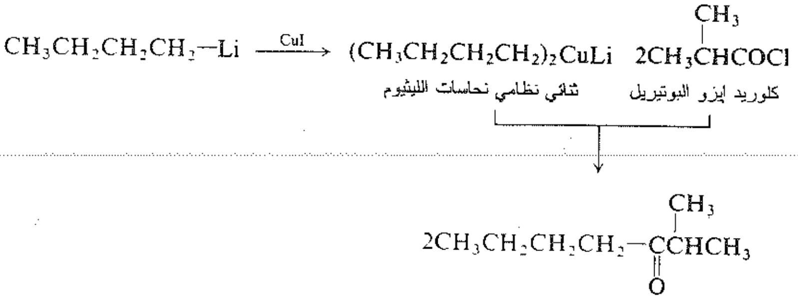
الأسيتوفينون

(متيل فنيل الكيتون)

3. إرجاع كلوريدات الحمض بوجود مركبات النحاس العضوية. نوقش في الفقرة 6.18.

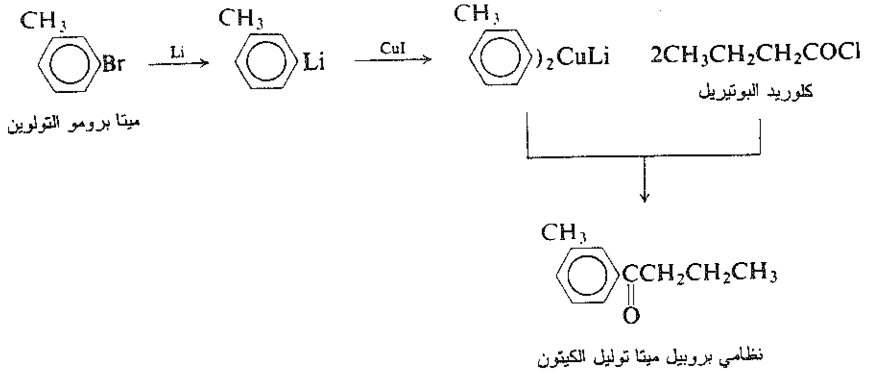


أمثلة:



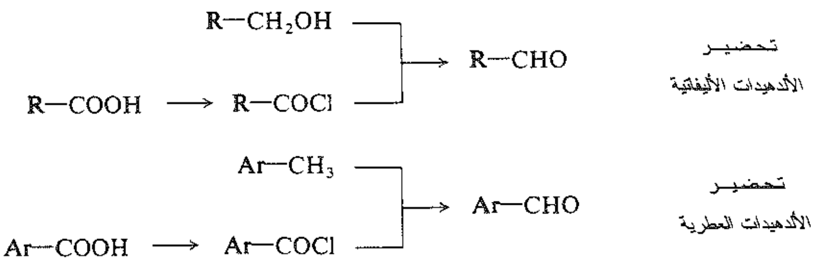
نظامي بوتيل إيزوبروبيل الكيتون

2-متيل-3-الهيتانون

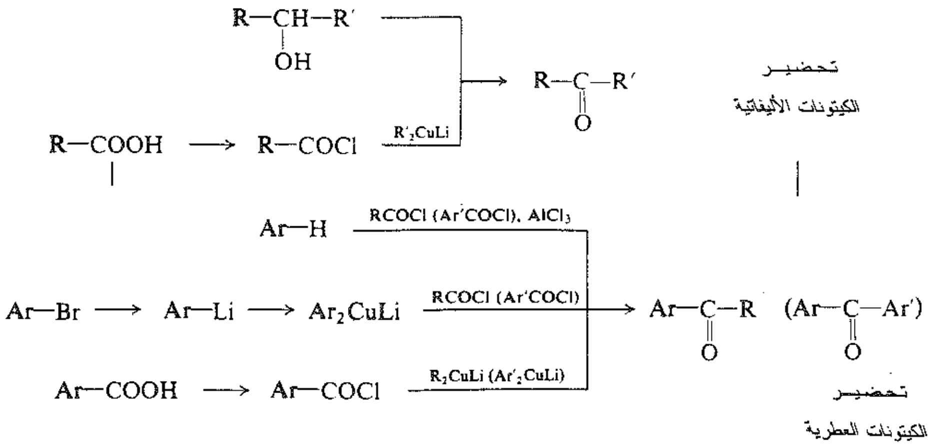


4. اصطناع إستر أسيتو الأسيتيك. نوقش في الفقرة 3.25.

وحسب توافر المواد البدئية، يمكن أن تحضر الألدهيدات الأليفاتية من الكحولات أو كلوريدات الحمض التي لها نفس الهيكل الكربوني، وتحضر الألدهيدات العطرية من متيلات البنزين أو من كلوريدات الحمض العطري. بالإضافة إلى ذلك، يوجد عدد من الطرائق التي تُدخل فيها زمرة ألدهيدية إلى الحلقةالعطرية: على سبيل المثال، اصطناع ريمر ــ تيمان للألدهيدات الفنولية العطرية (الفقرة 13.24).



تحضر الكيتونات الأليفاتية بسهولة من الكحولات الثانوية الموافقة إذا كانت متوافرة. وتحضر الكيتونات الأليفاتية الأكثر تعقيداً بتفاعل كلوريدات الحمض مع المركبات العضوية النحاسية. وهناك طريقة مفيدة بخاصة في صنع الكيتونات الأليفاتية وهي اصطناع إستر أسيتو الأسيتيك الذي سيناقش لاحقا (الفقرة 3.25). وتحضر الكيتونات العطرية التي تحوي زمرة كربونيل متصلة مباشرة بالحلقة العطرية بشكل مناسب بأسيلة فريدل ـ كرافت (الفقرة 5.18).



كما نرى، تعد كلوريدات الحمض المادة الأساسية لتحضير كل من الألدهيدات والكيتونات. وهذه تحضر بدورها بشكل مناسب من الحموض الكربوكسيلية الموافقة بمعالجتها مع التيونيل كلوريد ($SOCl_2$) أو مع ثلاثي كلوريد الفسفور (PCl_3) أو مع خماسي كلوريد الفسفور (PCl_5). ولما كنا نعرف سابقاً عدة طرائق مهمة لاصطناع الحموض الكربوكسيلية - أكسدة الكحولات الأولية (الفقرة 6.15) وأكسدة التولوينات (الفقرة 11.16) - فإنه يمكننا أن نضع هذه الاصطناعات لمركبات الكربونيل ضمن الهيكل العام للكيمياء العضوية.

$$R{-}C(=O)OH + \left\{\begin{matrix} SOCl_2 \\ PCl_3 \\ PCl_5 \end{matrix}\right\} \longrightarrow R{-}C(=O)Cl$$

حمض كربوكسيلي   كلوريد الحمض

5.18 تحضير الكيتونات بأسيلة فريدل - كرافت

Preparation of ketones by Friedel-Crafts acylation

تتضمن إحدى أهم الطرائق المطورة لتفاعل فريدل ــ كرافت استخدام كلوريدات الحمض عوضاً عن هاليدات الألكيل. وتصبح فيها زمرة الأسيل –RCO مرتبطة إلى الحلقة، وبالتالي يتشكل الكيتون؛ وتدعى هذه العملية بالأسيلة. وكما هو الحال في تفاعل فريدل - كرافت (الفقرة 9.16) فإن الحلقة العطرية التي تخضع إلى الاستبدال يجب أن تكون على الأقل لها نفس تفاعلية هالو البنزين، ويحتاج التفاعل إلى استخدام حفاز كلوريد الألمنيوم أو أي حمض لويس آخر.

$$Ar{-}H + R{-}C(=O)Cl \xrightarrow{AlCl_3} Ar{-}C(=O){-}R + HCl$$

كلوريد الحمض   كيتون

وعلى الأغلب فإن آلية أسيلة فريدل - كرافت تكون مشابهة لآلية الكربوكاتيون في ألكلة فريدل ــ كرافت (الفقرة 10.15) وتتضمن الخطوات التالية:

$$\text{(1)} \qquad RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow RC{\equiv}\overset{\oplus}{O} + AlCl_4^-$$

$$\text{(2)} \qquad ArH + RC{\equiv}\overset{\oplus}{O} \longrightarrow \overset{\oplus}{Ar}(H)(COR)$$

$$\text{(3)} \qquad \overset{\oplus}{Ar}(H)(COR) + AlCl_4^- \longrightarrow Ar{-}C(=O){-}R + HCl + AlCl_3$$

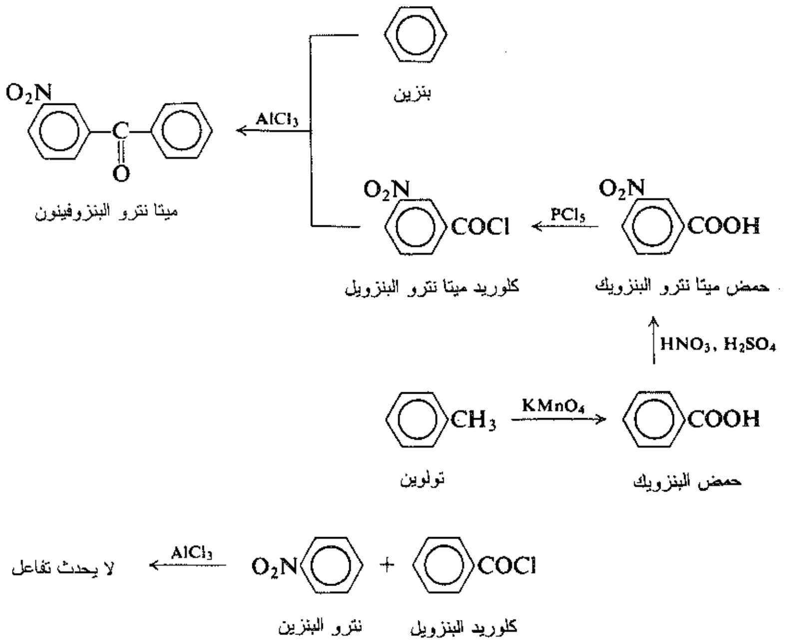
وهي تتوافق مع نموذج الاستبدال الالكتروفيلي العطري، غير أن الكاشف المهاجم هذه المرة هو أيون الأسيليوم $RC\equiv\overset{\oplus}{O}$. ويكون أيون الأسيليوم أكثر استقراراً إلى حد بعيد من الكربوكاتيونات العادية لأن كل ذرة فيها تتمتع بالثمانية الالكترونية.

وبصورة بديلة يمكن أن يكون الالكتروفيل معقداً بين كلوريد الحمض وحمض لويس:

$$R{-}C(=\overset{+}{O}{-}\overset{-}{Al}Cl_3)Cl$$

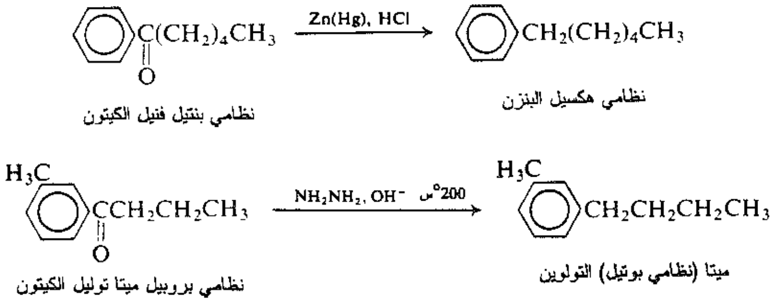
في هذه الحالة، ومن وجهة نظر كلوريد الحمض، فإن التفاعل استبدال أسيل نوكليوفيلي بحفز حمضي وهو من النوع المناقش في الفقرة 4.20 حيث الحلقة العطرية تسلك سلوك النوكليوفيل.

عند الرغبة في اصطناع كيتونات ثنائية الأريل Ar–CO–Ar′، فإن من المهم خصوصاً الاختيار الصحيح للمجموعات ArCOCl و Ar′–H. وكما هو مبين أدناه، مثلاً، عند تحضير ميتا نترو البنزوفينون، فإن زمرة النترو يمكنها أن توجد مع كلوريد الحمض ولكن ليس مع الحلقة الخاضعة للاستبدال، حيث أن وجود زمرة مخملة قوية تمنع حدوث تفاعل فريدل - كرافت (الفقرة 9.16).



تعد أسيلة فريدل - كرافت أحد أكثر الطرائق أهمية في تحضير الكيتونات التي تكون زمرة الكربونيل فيها مرتبطة إلى حلقة عطرية. وفور تشكلها، فإن هذه الكيتونات يمكن أن تتحول إلى كحولات ثانوية بالإرجاع، وإلى كحولات ثالثية بالتفاعل مع كاشف غرينيار، والى كثير من أصناف المركبات المهمة، كما سنرى مستقبلاً.

ومن التفاعلات ذات الأهمية الخاصة تفاعلات تحويل زمرة الأسيل إلى زمرة ألكيل. ويمكن لإنجاز ذلك **بإرجاع كليمنسن Clemmensen reduction** (ملغمة التوتياء ومحلول مركز من حمض الهيدروكلوريك)، أو **إرجاع وولف - كيشنر Wolff-Kishner reduction** (الهيدرازين وأساس). فمثلاً:



لا يمكن عادة ربط زمرة ألكيل ذات سلسلة مستقيمة أطول من الإتيل إلى حلقة عطرية بمردود جيد بوساطة تفاعل ألكلة فريدل ـ كرافت بسبب إعادة الترتيب (الفقرة 8.16). وعلى كل حال، يمكن إدخال مثل تلك الزمر بسهولة وفق خطوتين: (1) تشكل الكيتون بأسيلة فريدل ـ كرافت (أو بإرجاع مركبات النحاس العضوية مع كلوريد الأسيل والمشروحة في الفقرة القادمة). (2) إرجاع كليمنسن أو إرجاع وولف ـ كيشنر للكيتون.

6.18 تحضير الكيتونات باستخدام مركبات النحاس العضوية

Preparation of ketones by use of organocopper compounds

تعطي معالجة هاليدات الألكيل أو الأريل بالليثيوم مركبات الليثيوم العضوية (الفقرة 14.18) التي تشكل عند المعالجة بهاليد النحاسي، نحاسات الليثيوم العضوية R_2CuLi أو Ar_2CuLi. ومنذ نهاية الستينات ازدادت تطبيقات الاصطناع العضوي لمركبات النحاس العضوية، وذلك بسبب قدرتها الفائقة على تشكيل الروابط كربون ـ كربون. وقد تعرضنا سابقاً (الفقرة 17.3) إلى تفاعلاتها مع هاليدات الألكيل لتشكيل الألكانات.

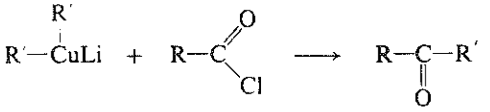
$$RX \xrightarrow{Li} RLi \xrightarrow{CuX} R_2CuLi$$

ثنائي ألكيل نحاسات الليثيوم

$$ArX \xrightarrow{Li} ArLi \xrightarrow{CuX} Ar_2CuLi$$

ثنائي أريل نحاسات الليثيوم

تتفاعل نحاسات الليثيوم العضوية بسهولة مع كلوريدات الحمض لتنتج الكيتونات. هنا، كما في تفاعلاته الأخرى (الفقرة 4.20) يخضع كلوريد الحمض إلى استبدال نوكليوفيلي، يكون النوكليوفيل فيه هو الألكيل الأساسي أو زمرة الأريل في المركبات المعدنية العضوية.



كلوريد الحمض — كيتون

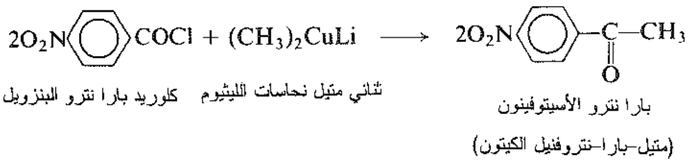
R و R′ يمكن أن تكون ألكيلاً أو أريلاً

تتفاعل كواشف غينيارد (أو الليثيوم العضوية) بسهولة مع كلوريدات الحمض أيضاً، ولكن المنتجات تكون كحولات ثالثية تتشكل بتفاعل الكيتونات الابتدائية المتشكلة مع كواشف غرينيار المضافة (الفقرة 14.18). (إذا كان المطلوب كحولات ثالثية، فإنه من الأفضل تحضيرها من الإسترات بدلاً من كلوريدات الحمض (الفقرة 21.20)). تكون كواشف النحاس العضوية أقل تفاعلية من كواشف غرينيار تجاه زمرة كربونيل الكيتونات. ويتوقف التفاعل عند مرحلة تشكل الكيتون.

من المدهش أن تكون مركبات النحاس أكثر تفاعلية من كواشف غرينيار تجاه أنواع كثيرة من المركبات. فمثلاً لا تهاجم كواشف غرينيار هاليدات الألكيل عموماً، ولكن مركبات النحاس العضوية ذات انتقائية عالية تجاه زمر وظيفية مختلفة. وهذه الانتقائية هي العامل الرئيس في تحديد أهميتها.

إن انخفاض تفاعلية مركبات النحاس العضوية لا تجعل فقط من اصطناع الكيتونات ممكناً، ولكن بالإضافة إلى

ذلك فهي توسع من إمكانية تطبيق هذه الطريقة. لا تتفاعل كواشف النحاس العضوية مع كثير من الزمر الوظيفية التي تتفاعل مع كواشف غرينيار ومركبات الليثيوم العضوية، مثل: $-NO_2$، $-CN$، $-CO-$، $-COOR$. وبناء على ذلك، فإن وجود إحدى هذه الزمر في كلوريد الحمض لا يتداخل مع إخضاع الكيتون (قارن مع الفقرة 18.18). فمثلاً:



$$CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + [(CH_3)_2CHCH_2CH_2]_2CuLi \longrightarrow CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH(CH_3)_2$$

ثنائي ايزوبروبيل نحاسات الليثيوم

متيل 4-أوكسو-7-متيل الأوكتانوات

(γ-كيتو الإستر)

مسألة 1.18 هل من الملائم أن نصنع بارا نترو الأسيتوفينون بوساطة التفاعل بين ثنائي (بارا النتروفنيل) نحاسات الليثيوم $(p\text{-}O_2NC_6H_4)_2CuLi$ وكلوريد الأسيتيل؟

7.18 التفاعلات. الإضافة النوكليوفيلية Reactions. Nucleophilic addition

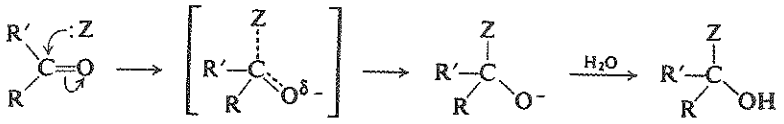
تتحكم زمرة الكربونيل C=O في كيمياء الألدهيدات والكيتونات. وتفعل ذلك بطريقتين: (أ) بتقديم موقع للإضافة النوكليوفيلية و (ب) بزيادة حموضة ذرات الهيدروجين المرتبطة إلى الكربون ألفا. إن كلا التأثيرين متوافقان تماماً مع بنية زمرة الكربونيل. وفي الحقيقة، يعزيان إلى نفس الشيء: قابلية الأكسجين على توطين الشحنة السالبة.

وفي هذه الفقرة، سوف نهتم بزمرة الكربونيل بوصفها موقعاً للإضافة النوكليوفيلية، وفي الفقرة 1.21 سوف نرى كيفية نشوء تأثير تقوية الحمض.

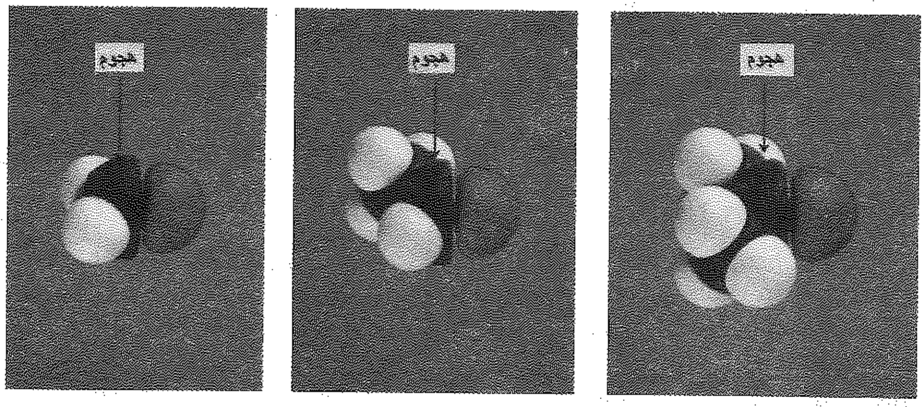
تحتوي زمرة الكربونيل على رابطة مزدوجة كربون ـ أكسجين، ولما كانت الالكترونات π المتحركة تسحب بقوة باتجاه الأكسجين، لذلك يكون كربون الكربونيل معوزاً للالكترونات وأكسجين الكربونيل غنياً بالالكترونات. وبسبب كون زمرة الكربونيل مستوية، فإن هذا القسم من الجزيء يكون مفتوحاً للهجوم غير معاق نسبياً من الأعلى أو من الأسفل، وباتجاه محوري مع مستوي الزمرة. وليس من المستغرب أن يكون ذلك سهل المنال، والزمرة المستقطبة ذات تفاعلية عالية.

ما هو نوع الكواشف التي يمكن أن تهاجم مثل هذه الزمرة؟ لما كانت الخطوة المهمة في هذه التفاعلات هي تشكل رابطة مع المركز المعوز للالكترونات في (الالكتروفيل) كربون الكربونيل، لذلك تكون زمرة الكربونيل مهيأة في معظم الأحيان للهجوم من قبل كواشف نوكليوفيلية غنية بالالكترونات مثل الأسس، وتكون الإضافة النوكليوفيلية للألدهيدات والكيتونات كما يلي:

إضافة نوكليوفيلية



وكما هو متوقع هنا، يمكننا الحصول على صورة أكثر واقعية لتفاعلية زمرة الكربونيل بالنظر إلى الحالة الانتقالية عند هجوم النوكليوفيل. يكون الكربون في المادة المتفاعلة مثلثاً. وفي الحالة الانتقالية يبدأ الكربون باكتساب التشكيل رباعي الوجوه، الذي سوف يتخذه في المنتج. وهكذا تبدأ الزمر المرتبطة بالاقتراب من بعضها. ويمكن أن نتوقع في هذا التفاعل إعاقة فراغية معتدلة بسبب أن الزمر الأكبر (R و ´R) سوف تميل إلى مقاومة الازدحام بشدة أكبر من الزمر الأصغر. ولكن في الحالة الانتقالية يوجد متسع نسبي إذا ما قورنت ولنقل مع الحالة الانتقالية للتفاعل S_N2 يكون الكربون خماسي التكافؤ، وهذا ما رغبنا أن نشير إليه عندما قلنا أن زمرة الكربونيل سهلة التعرض للهجوم (انظر الشكل 2.18).



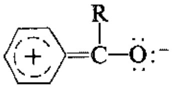
شكل 2.18 : البنية الجزيئية التفاعلية: الهجوم النوكليوفيلي على زمرة الكربونيل. النماذج (أ) فورم ألدهيد HCHO، (ب) أسيت ألدهيد CH_3CHO، (جـ) أسيتون CH_3COCH_3. تكون زمرة الكربونيل مستوية ومفتوحة أمام الهجوم من الأعلى (أو من الأسفل). عند استبدال زمرة متيل الأكبر بالهيدروجين، فإن الازدحام المعتدل يخفض التفاعلية.

يبدأ الأكسجين في الحالة الانتقالية باكتساب الالكترونات ـ والشحنة السالبة ـ التي سوف تظهر في المنتج. إن ميل الأكسجين لاكتساب الالكترونات ـ قابليته على حمل شحنة سالبة ـ هو السبب الحقيقي لتفاعلية زمرة الكربونيل تجاه النوكليوفيلات (إن قطبية زمرة الكربونيل ليست السبب في التفاعلية، إنما هي ببساطة توضيح لكهرسلبية الأكسجين).

تخضع الألدهيدات عموماً إلى الإضافة النوكليوفيلية بسهولة أكبر من الكيتونات. إن هذا الاختلاف في التفاعلية متوافق مع الحالات الانتقالية المتضمنة، ويبدو أنه ناشئ عن اتحاد عوامل الكترونية وفراغية. تحتوي الكيتونات على

ألكيل أو أريل ثانٍ بينما تحتوي الألدهيدات على ذرة هيدروجين. فالألكيل أو الأريل الثاني في الكيتونات أكبر من الهيدروجين الموجود في الألدهيدات، وبالتالي يقاوم الازدحام بقوة في الحالة الانتقالية (الشكل 2.18). تدفع زمرة الألكيل الالكترونات وبالتالي تنقص استقرار الحالة الانتقالية بزيادة الشحنة السالبة المتكونة على الأكسجين.

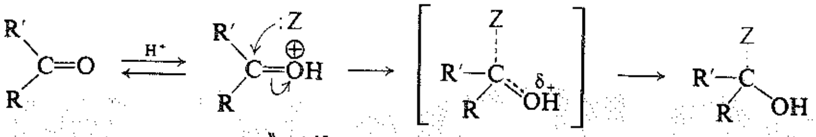
تكون زمرة الأريل ذات تأثير تحريضي ساحب للالكترونات (الفقرة 14.19) ومن المتوقع أن الحالة الانتقالية مستقرة وبالتالي يتسرع التفاعل. ولكن يبدو أن هذه الزمرة تجعل المتفاعلات مستقرة أكبر بالطنين (إسهام I) وتكون المحصلة النهائية انعدام التفاعلية.



I

إذا وجد الحمض، فإن أيون الهيدروجين يصبح مرتبطاً إلى أكسجين الكربونيل. تخفض هذه البرتنة المبكرة الـ E_{act} للهجوم النوكليوفيلي، حيث تسمح للأكسجين بالحصول على الالكترونات π دون أن يلزم بقبول الشحنة السالبة. تحفز هذه الإضافة النوكليوفيلية إلى الألدهيدات والكيتونات بالحموض (أحياناً بحموض لويس).

إضافة نوكليوفيلية محفزة بالحمض



تفاعلات الألدهيدات والكيتونات

1. الأكسدة.

(أ) الألدهيدات. نوقشت في الفقرة 8.18.

$$R-CHO \text{ أو } Ar-CHO \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+ \,/\, KMnO_4 \,/\, K_2Cr_2O_7} R-COOH \text{ أو } Ar-COOH$$

تستخدم بشكل رئيس في كشف الألدهيدات

أمثلة:

$$CH_3CHO + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \longrightarrow 2Ag + CH_3COO^- + 4NH_3 + 2H_2O$$

محلول عديم اللون — مرآة الفضة — اختبار تولنز

(ب) متيلات الكيتون. نوقشت في الفقرة 21.18.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \text{ أو } Ar-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{OX^-} R-COO^- \text{ أو } Ar-COO^- + CHX_3$$

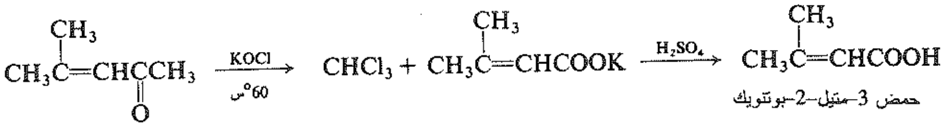
تفاعل الهالوفورم

أمثلة:

$$C_2H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 3OI^- \longrightarrow C_2H_5COO^- + CHI_3 + 2OH^-$$

يودوفورم

أصفر، ن.ا 119°س

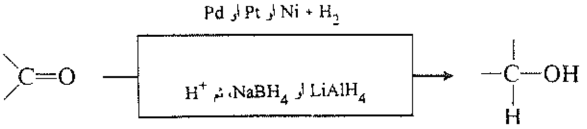


4–متيل–3–البنتن–2–ون

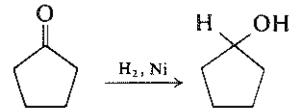
حمض 3–متيل–2–بوتنويك

2. الإرجـــاع.

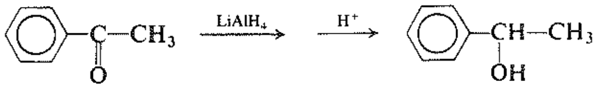
(أ) الإرجاع إلى الكحولات. نوقش في الفقرة 9.18.



أمثلة:

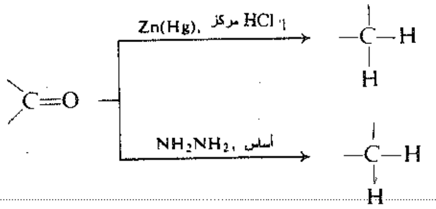


حلقي البنتانون   حلقي البنتانول



الأسيتوفينون   كحول α–فنيل الإتيل

(ب) الإرجاع إلى الهيدروكربونات. نوقش في الفقرة 9.18.



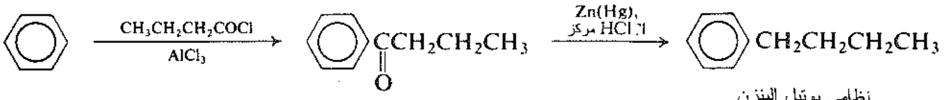
إرجاع كليمنسن

للمركبات الحساسة تجاه الأساس

إرجاع وولف - كيشنر

للمركبات الحساسة تجاه الحمض

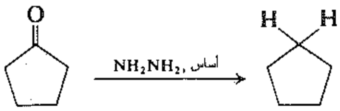
أمثلة:



نظامي البوتيروفينون

(فنيل نظامي بروبيل الكيتون)

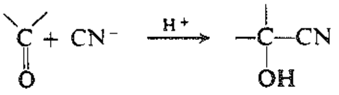
نظامي بوتيل البنزن



حلقي البنتانون   حلقي البنتان

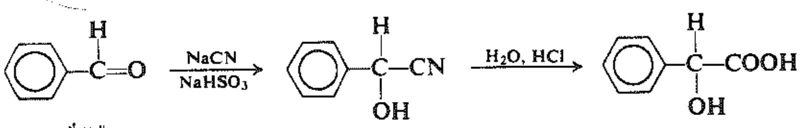
(جـ) الأَمْـنَـنَـة الإرجاعية. نوقشت في الفقرة 11.22.

3. إضافة السيانيد. تشكل السيانوهيدرين. نوقشت في الفقرة 10.18.

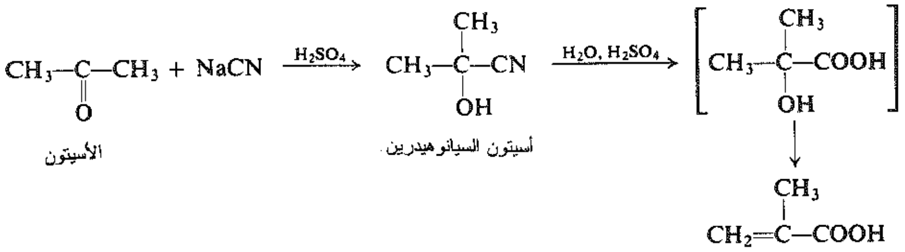


السيانوهيدرين

أمثلة:

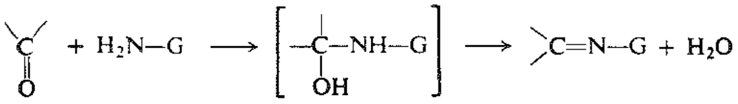


البنزألدهيد — الماندينونتريل — حمض الماندليك



الأسيتون — أسيتون السيانوهيدرين — حمض الميتاكريليك (حمض 2-متيل البروبيونيك)

4. إضافة مشتقات الأمونيا. نوقشت في الفقرة 11.18.



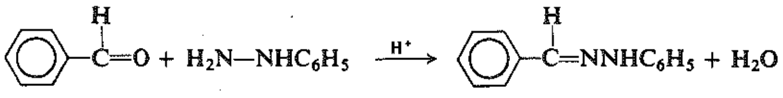
يستخدم لتحديد الهوية

$H_2N{-}G$		المنتج	
$H_2N{-}OH$	هيدروكسل أمين	$>C{=}N{-}OH$	أوكسيم
$H_2N{-}NH_2$	هيدرازين	$>C{=}N{-}NH_2$	هيدرازون
$H_2N{-}NHC_6H_5$	فنيل هيدرازين	$>C{=}N{-}NHC_6H_5$	فنيل هيدرازون
$H_2N{-}NHCONH_2$	سمي كاربازيد	$>C{=}N{-}NHCONH_2$	سمي كاربازون

أمثلة:

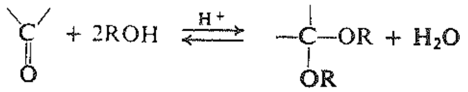
$$CH_3\overset{H}{C}{=}O + H_2N{-}OH \xrightarrow{H^+} CH_3\overset{H}{C}{=}NOH + H_2O$$

الأسيت ألدهيد — هيدروكسيل الأمين — أسيتال الديوكسيم



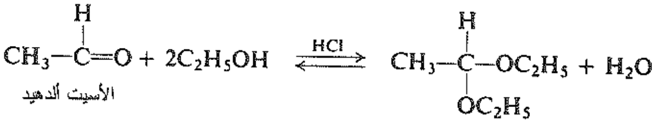
البنز ألدهيد — فنيل الهيدرازين — بنز ألدهيد فنيل الهيدرازون

5. إضافة الكحولات. تشكل الأسيتال. نوقشت في الفقرة 12.18.



أسيتال

أمثلة:



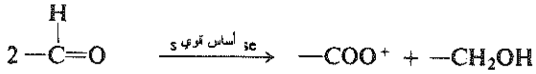
الأسيت ألدهيد

الأسيتال

(أسيت أدهيد ثنائي

إتيل الأسيتال)

6. تفاعل كانيزارو. نوقش في الفقرة 13.18.



ألدهيد لا يحوي هيدروجينات α−

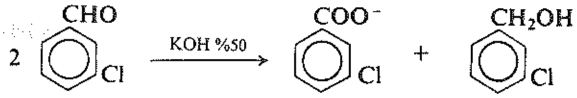
ملح الحمض

الكحول

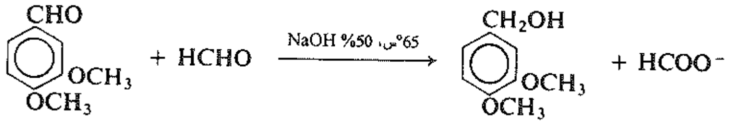
أمثلة:

$$2HCHO \xrightarrow{\text{NaOH }\%50\text{، درجة حرارة الغرفة.}} HCOO^- + CH_3OH$$

الفورم ألدهيد — أيون الفورمات — الميتانول



ميتا كلورو البنزألدهيد — أيون ميتا كلورو البنزوات — كحول ميتا كلورو البنزيل



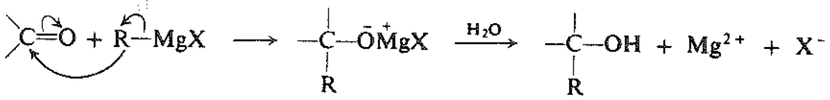
تفاعل كانيزارو المتشابك

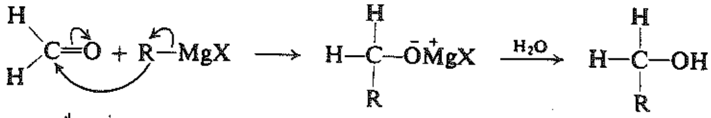
فيراتير ألدهيد

4،3-ثنائي ميتوكسي البنزألدهيد

كحول 4،3-ثنائي ميتوكسي البنزيل

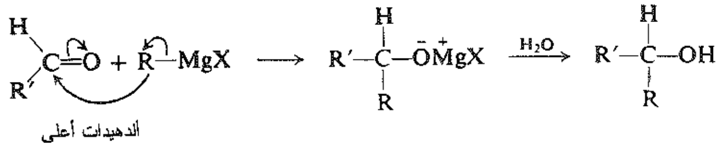
7. إضافة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرات 14.18 - 17.18.



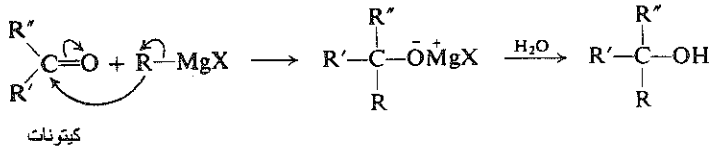


كحول 1°

فورم ألدهيد

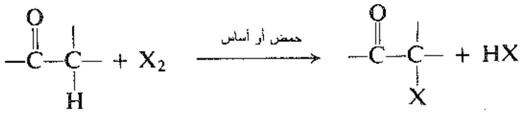


كحول 2°



كحول 3°

8. هلجنة الكيتونات. نوقشت في الفقرتين 3.21، 4.21.



α– هلجنة

$$X_2 = Cl_2, Br_2, I_2$$

9. إضافة الكربانيونات.

(أ) التكاثف الألدولي. نوقش في الفقرات 5.21 - 8.21.

(ب) التفاعلات المرتبطة بالتكاثف الألدولي. نوقشت في الفقرة 9.21.

(جـ) تفاعل فيتيغ. نوقش في الفقرة 10.21.

8.18 الأكسدة Oxidation

تتأكسد الألدهيدات إلى حموض كربوكسيلية بسهولة، في حين أن الكيتونات لا تفعل ذلك. والأكسدة هي التفاعل الذي تختلف فيه الألدهيدات إلى حد بعيد عن الكيتونات. ينجم هذا الاختلاف مباشرة عن الاختلاف في البنية: وبالتعريف، تملك الألدهيدات ذرة هيدروجين مرتبطة إلى كربون الكربونيل، في حين لا يملك الكيتون ذلك. بغض النظر عن الآلية الفعلية فإن هذا الهيدروجين يجرد عند الأكسدة، إما على شكل بروتون أو على شكل ذرة، ولكن التفاعل المشابه في الكيتون ـ تجريد زمرة ألكيل أو أريل ـ لا يحدث.

لا تتأكسد الألدهيدات فقط باستخدام نفس الكواشف التي تؤكسد الكحولات الأولية والثانوية ـ البرمنغنات وثاني الكرومات ـ ولكن أيضاً بكاشف الأكسدة اللطيفة: أيون الفضة. تتطلب الأكسدة بأيون الفضة وسط قلوي لمنع ترسب أكسيد الفضة غير القابل للذوبان، ويضاف كاشف معقد: الأمونيا (النشادر).

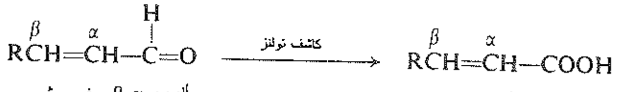
يحتوي **كاشف تولنز Tollenz** على أيون الفضة النشادري $Ag(NH_3)_2^+$. ويرافق أكسدة الألدهيد إرجاع أيون الفضة إلى الفضة الحرة (على شكل مرآة في شروط مناسبة).

$$RCHO + Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow RCOO^- + Ag$$

محلول عديم اللون — مرآة الفضة

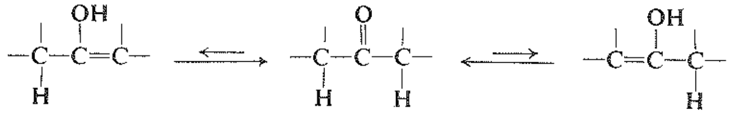
(تميز الأكسدة بمعقد أيون النحاسيك بعضاً من متبادلات مركبات الكربونيل، وسوف نتبنى ذلك في الكربوهيدرات في الفقرة 6.34).

إن الأكسدة بكاشف تولنز مفيدة بشكل رئيس لكشف الألدهيدات وبشكل خاص لتمييزهـا عـن الكحـولات (انظـر الفقرة 20.18). يصبح التفاعل ذا نتيجة في حالات الاصطناع عندما تكـون الألدهيـدات أكثـر سـهولة فـي توافرهـا مـن الحموض الموافقة، وفي الخصوص، في اصطنـاع الحمـوض غيـر المشبعة مـن الألدهيـدات غيـر المشـبعة الناتجـة مـن التكاثف الألدولي (الفقرة 6.21) حيث يستفاد من ميزة أن كاشف تولنز لا يهاجم الروابط المزدوجة كربون ـ كربون.



ألدهيد α،β- غير مشبع — حمض α،β- غير مشبع

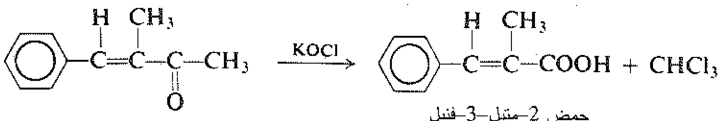
تتطلب أكسدة الكيتونات كسر الروابط كربون ـ كربون (فيما عدا تفـاعل الهـالوفورم) وتحـدث فقـط فـي شـروط قاسية. ويحدث التشطر على الرابطة المزدوجة في الشكل الإينولي (الفقرة 10.12)،حيث تسمح البنية في حـدوث ذلـك في أي من طرفي زمرة الكربونيل.


إينول — كيتون — إينول

وعموماً نحصل بعد ذلك على مزائج من الحموض الكربوكسيلية (انظر الفقرة 26.9).

مسألة 2.18 تنبأ بمنتج (منتجات) الأكسدة الشديدة لـ (أ) 3–الهكسانون، (ب) حلقي الهكسانون.

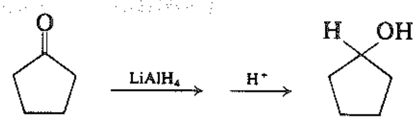
تتأكسد متيل الكيتونات بلطف بوساطة تحت الهاليت في تفاعل الهـالوفورم. بالإضافـة إلـى استـخدام هـذا التفـاعل بشكل عام لكشف الكيتونات (الفقرة 20.18) فإنه مفيد عادة في الاصطناع حيث يملك تحت الهاليت ميزة خاصة هـي عدم هجومه على الروابط المزدوجة كربون ـ كربون. فمثلاً:



متوفر من التكاثف الألدولي (الفقرة 8.21) — حمض 2–متيل–3–فنيل البروبيونيك
حمض α–متيل السياناميك

9.18 الإرجـاع Reduction

يمكن أن ترجع الألدهيدات إلـى كحـولات أوليـة، والكيتونـات إلـى كحـولات ثانوية، إمـا بالهدرجـة الحفزيـة أو باستخدام كواشف كيميائية مرجعة مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم، $LiAlH_4$، ومثل هذا الإرجاع مفيد في تحضير بعض الكحولات الأقل توافراً من مركبات الكيتون الموافقة، وبالخصوص مركبات الكربونيل التي يمكن الحصول عليهـا مـن التكاثف الألدولي (الفقرة 7.21). فمثلاً:

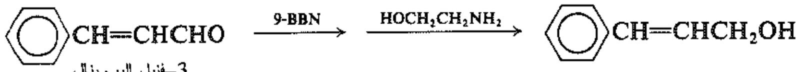


حلقي البنتانون — حلقي البنتانول

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

2–البوتنال
كروتون الألدهيد
من التكاشف الألدولي
للأسيت ألدهيد

كحول نظامي البوتيل

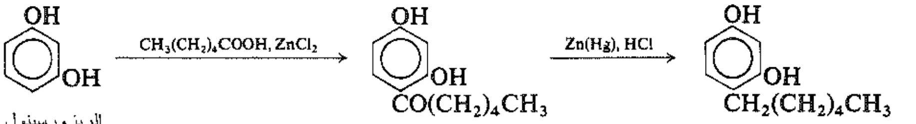


3–فنيل البروبنال
السيناميد
من لتكاثف الألدولي
للبنزألدهيد مع الأسيت ألدهيد
(الفقرة 8.21)

3–فنيل–2–البروبين–1–ول

يتطلب إرجاع زمرة كربونيل مترافقة مع رابطة مزدوجة كربون ـ كربون دون إرجاع الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون كاشف إرجاع انتقائي الناحية regioselective، ويظهر أحدها في الأعلى وسوف يناقش في الفقرة 7.21.

يمكن إرجاع الألدهيدات والكيتونات إلى الهيدروكربونات بفعل (أ) ملغمة الزئبق في محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك، إرجاع كليمنسن أو (ب) بالهيدرازين $NH_2–NH_2$ بوجود أساس قوي مثل KOH أو ثالثي–بوتكسيد البوتاسيوم، إرجاع وولف ـ كيشنر، وهي ذات أهمية خاصة عندما تطبق على ألكيلات أو أريلات الكيتون الناتجة عن أسيلة فريدل ـ كرافت، حيث يسمح هذا التفاعل المتعاقب، وبشكل غير مباشر، في ربط سلسلة ألكيلية مستقيمة إلى حلقة البنزين. فمثلاً :



الريزورسينول

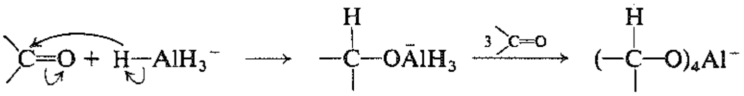
4–نظامي–هكسيل الريزورسينول
يستعمل مضاداً حيوياً

ويعد تفاعل كانيزارو نوعاً خاصاً من الأكسدة والإرجاع وسوف يناقش في الفقرة 13.18.

دعنا ننظر قليلاً وبقرب أكبر إلى الإرجاع بهيدريدات المعدن. تتشكل الكحولات من مركبات الكربونيل، بشكل لطيف وبمردود مرتفع، بفعل مركبات مثل هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAlH_4$.

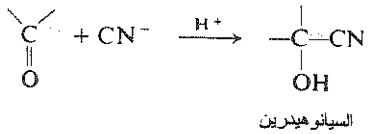
$$4R_2C{=}O + LiAlH_4 \longrightarrow (R_2CHO)_4AlLi \xrightarrow{H_2O} 4R_2CHOH + LiOH + Al(OH)_3$$

نرى هنا، مرة ثانية، إضافة نوكليوفيلية: الهيدروجين هو النوكليوفيل الذي ينتقل مع شفع الالكترونات على شكل أيون الهيدريد من المعدن إلى كربون الكربونيل:

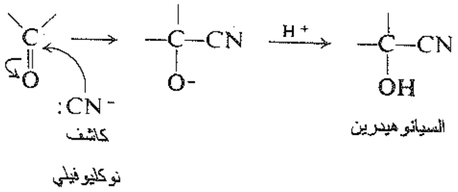


10.18 إضافة السيانيد Addition of cyanide

تضاف عناصر المركب HCN إلى زمرة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات معطية مركبات تعرف بالسيانوهيدرينات:

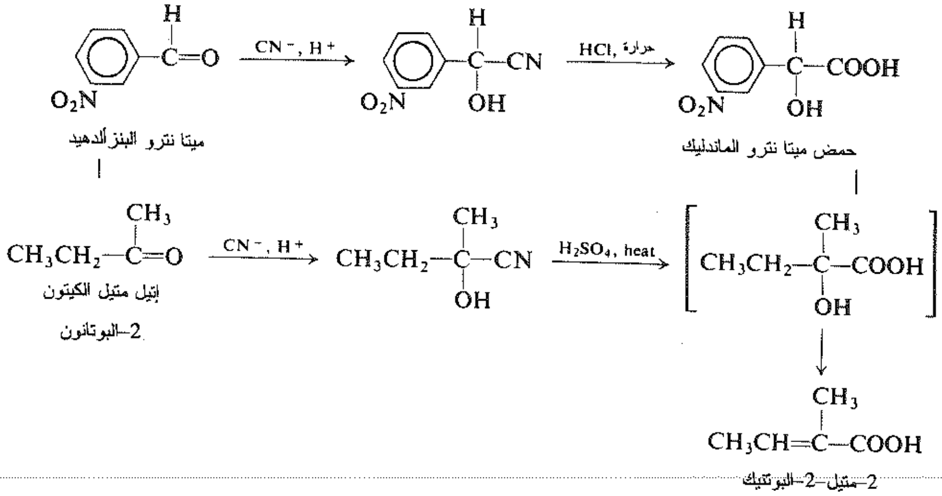


يجري هذا التفاعل غالباً بإضافة حمض معدني إلى مزيج مركب الكربونيل ومحلول مائي من سيانيد الصوديوم. وتظهر الإضافة على أنها تشمل هجوماً نوكليوفيلياً على كربون الكربونيل من قبل أيون السيانيد، وبالنتيجة (أو من المحتمل بصورة متزامنة) فإن الأكسجين يقبل أيون هيدروجين ليشكل سيانوهيدرين:



وعلى الرغم من أن العناصر HCN تصبح مرتبطة إلى زمرة الكربونيل فإن وجود حفاز عالي الحموضة يكون فيه تركيز HCN غير المتأين عالياً يؤخر فعلياً التفاعل. وهذا متوقع، حيث أن الحمض HCN الضعيف جداً يعد مصدراً فقيراً لأيون السيانيد.

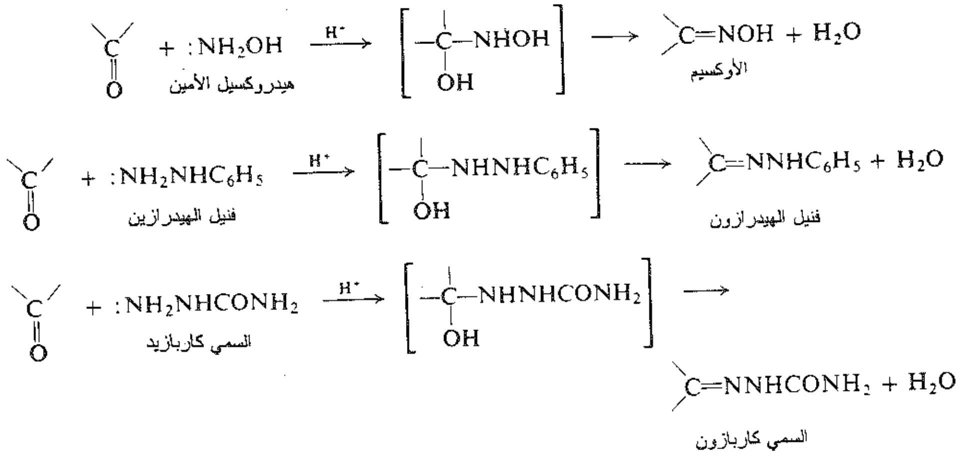
السيانوهيدرينات هي نتريلات (انظر الفقرة 8.19) ويستند استعمالها عملياً على حقيقةأنها (مثل كل النتريلات) تخضع إلى الحلمهة؛ وفي هذه الحالة تكون المنتجات حمض α–هيدروكسي أو حموضاً غير مشبعة، فمثلاً:



مسألة 3.18 يتحول كل مما يلي إلى سيانوهيدرين، وتفصل المنتجات بالتقطير المجزأ، أو إعادة البلورة، أو بالكروماتوغرافيا. ما هو عدد القطفات التي يمكن جمعها في كل تفاعل، هل كل قطفة، متجمعة، ستكون فعالة ضوئياً أو غير فعالة، قابلة للتفريق أو غير قابلة للتفريق.
(أ) الأسيت ألدهيد، (ب) البنز ألدهيد، (جـ) الأسيتون، (د) R–(+)–الغليسر ألدهيد $CH_2OHCHOHCHO$، (هـ) (+)–الغليسر ألدهيد، (و) كيف سيكون جوابك لكل تغير مذكور سابقاً إذا خضع كل مزيج إلى الحلمهة إلى حموض هيدروكسيلية قبل التجزئة.

11.18 إضافة مشتقات الأمونيا Addition of derivatives of ammonia

تضاف بعض المركبات المشتقة من الأمونيا إلى زمـرة الكربونيـل لتشـكل مشـتقات مهمـة، بشـكل رئيـس، لتمييـز وتحديد هوية الألدهيدات والكيتونات (الفقرة 20.18). تحتوي المنتجات على رابطة مزدوجة كربون ـ نتروجين ناتجـة عن حذف جزيء ماء من منتجات الإضافة الابتدائية. وفيما يلي بعض هذه الكواشف ومنتجاتها:

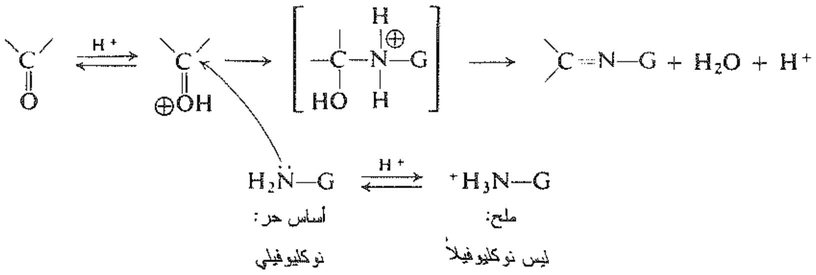


تكون مشتقات الأمونيا هذه، مثل الأمونيا، أساسية، ولذلك تتفاعل مع الحمـوض لتشـكيل الأمـلاح: هيدروكلوريـد الهيدروكسـيل أميـن $HONH_3^+Cl^-$، وهيدروكلوريـد الفنيـل هيدارزيـن $C_6H_5NHNH_3^+Cl^-$ وهيدروكلوريـد نصـف الكاربازيد $NH_2CONHNH_3^+Cl^-$. تتأكسد الأملاح بالهواء وبسهولة أقل من الأسس الحرة، ولذلك تحفـظ الكواشـف وتستعمل بشكل أفضل، وعند الحاجة، تحرر الكواشـف الأساسـية مـن أملاحهـا بوجـود مركبـات الكربونيـل وبإضافـة أساس، عادة، أسيتات الصوديوم.

$$C_6H_5NHNH_3^+Cl^- + CH_3COO^-Na^+ \rightleftharpoons C_6H_5NHNH_2 + CH_3COOH + Na^+Cl^-$$

هيدروكلوريد الفنيل هيدرازين	أسيتات الصوديوم	الفنيل هيدرازين	حمض الأسيتيك
حمض أقوى	أساس أقوى	أساس أضعف	حمض أضعف

وتشمل الإضافة النوكليوفيليـة هجومـاً لمركـب النـتروجين الأساسـي علـى كربـون الكربونيـل. إن برتنـة أكسـجين الكربونيل يجعل كربون الكربونيل أكثر عرضـة للهجـوم النوكليوفيلـي، وبقـدر مـا يكـون مركـب الكربونيـل مشـغولاً، عندئذ، فـإن الإضافـة تفضـل الحموضـة العاليـة. تخضـع مشـتقات الأمونيـا $H_2N{-}G$ أيضـاً إلـى البرتنـة لتشـكل الأيـون $^+H_3N{-}G$ الذي يفتقر إلى الالكترونات غير المشاركة بحيث لا تعد بعـد ذلـك نوكليوفيـلاً. وبقـدر مـا يكـون مركـب النتروجين مشغولاً تفضل الإضافة الحموضة المنخفضة وتكون الشروط التي تحـدث فيهـا الإضافـة بسـرعة نتيجـة حـل وسط: يجب أن يكون المحلول حمضياً بشكل كافٍ لتقدير جزء مركـب الكربونيل القـابل للبرتنـة، ولكـن ليـس عـالي الحموضة بحيث يصبح تركـيز مركـب النـتروجين منخفضـاً جـداً. تعتمـد الشـروط الدقيقـة المسـتخدمة علـى أساسـية الكاشف وعلى تفاعلية مركب الكربونيل.



> **مسألة 4.18** يضاف نصف الكاربازيد (1 مول) إلى مزيج حلقي الهكسانون (1 مول) والبنز ألدهيد (1 مول). وإذا عزل المنتج مباشرة نجد أنه يتألف في معظمه من نصف الكاربازون لحلقي الهكسانون، وإذا عزل المنتج بعد عدة ساعات فيتألف عندئذ في غالبيته من نصف الكاربازون للبنز ألدهيد. كيف تفسر هذه الملاحظات؟ (تلميح: انظر الفقرة 23.11).

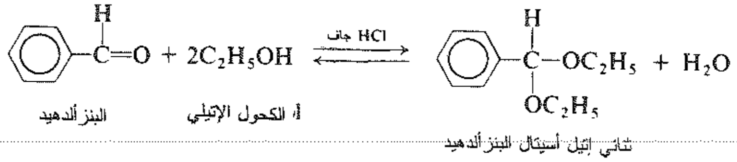
12.18 إضافة الكحولات. تشكل الأسيتال Addition of alcohols. Acetal formation

تضاف الكحولات إلى زمرة الكربونيل في الألدهيدات بوجود حموض جافة لتعطي الأسيتالات:

$$R'-CH=O + 2ROH \xrightleftharpoons{\text{HCl جاف}} R'-CH(OR)-OR + H_2O$$

ألدهيد كحول الأسيتال

يحدث التفاعل بترك الألدهيد مع كمية زائدة من الكحول الجاف وقليل من الحمض الجاف، عادة، كلوريد الهيدروجين، وعند اصطناع أسيتالات الإتيل يزال الماء فور تشكله، غالباً بواسطة ازيوتروب الماء والبنزين، والكحول الإتيلي (ن.غ 64.9°س، الفقرة 9.6). (من الصعب، عادة، تحضير الكيتالات البسيطة ketals بتفاعل الكيتونات مع الكحولات وتصنع بطرق أخرى).



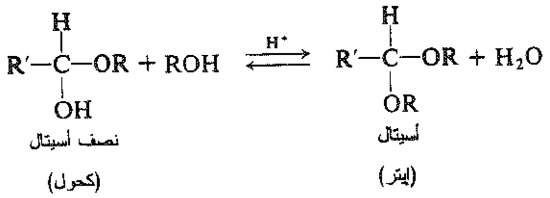
هنالك برهان واضح على وجود الألدهيد في المحلول الكحولي المتوازن مع مركب نصف أسيتال hemiacetal:

$$R'-CH=O + ROH \xrightleftharpoons{H^+} R'-CH(OH)-OR$$

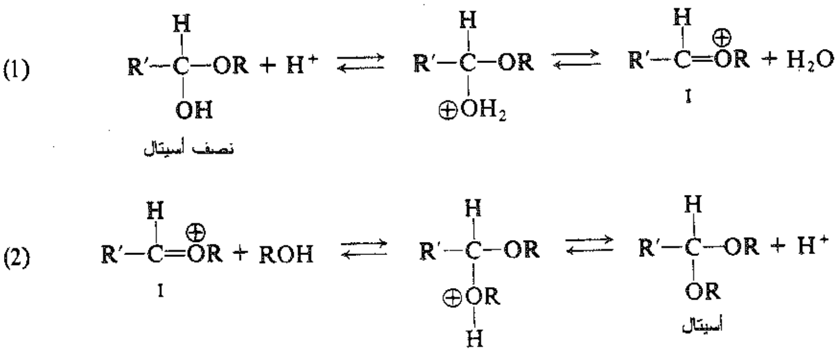
نصف أسيتال

يتشكل نصف الأسيتال بإضافة جزيء الكحول النوكليوفيلي إلى زمرة الكربونيل، فهو إيتر وكحول معاً. ومع بعض الاستثناءات فإن نصف الأسيتال غير مستقر بحيث لا يمكن عزله.

عند وجود حمض يسلك نصف الأسيتال سلوك الكحول، فلا يتفاعل مع المذيب الذي هو الكحول لتشكيل الأسيتال، الإيتر.

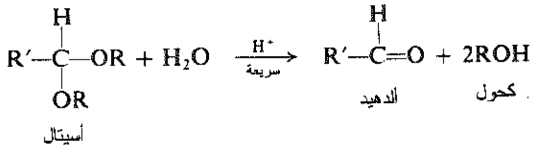


يشمل التفاعل تشكل (الخطوة 1) الأيون I، الذي يتحد بعدئذ (الخطوة 2) مع جزيء الكحول ليعطي أسيتالاً مبرتناً. كما يمكننا أن نرى الآلية مشابهة تماماً إلى المسار S_N1 المصادف سابقاً (الفقرة 18.6) عند تشكل الإيترات.



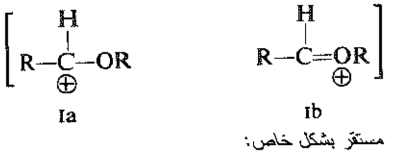
بذلك يتضمن تشكل الأسيتال (أ) إضافة نوكليوفيلية إلى زمرة الكربونيل و(ب) تشكل الإيتر عبر الكربوكاتيون.

تملك الأسيتالات بنية الإيترات، وهي تتشطر بالحموض مثل الإيترات، ولكنها مستقرة بالنسبة للأسس. وعلى كل حال، تختلف الأسيتالات عن الإيترات في سهولة خضوعها المفرط للتشطر الحمضي. فهي تتحول بسرعة وحتى عند درجة حرارة الغرفة إلى الألدهيد والكحول بالحموض المعدنية الممددة. إن آلية الحلمهة هي تماماً عكس الآلية التي تتشكل وفقها الأسيتالات.



مسألة 5.18 فسر حقيقة أن الحموض اللامائية تؤدي إلى تشكل الأسيتالات بينما تؤدي الحموض المائية إلى حلمهة الأسيتالات.

إن صميم كيمياء الأسيتالات هو «الكربوكاتيونات»:



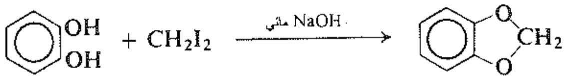
مستقر بشكل خاص:
كل ذرة تملك ثمانية الكترونات

التي هي هجينة للبنيتين Ia و Ib. إن إسهام الشكل Ib الذي تملك فيه كل ذرة ثمانية الكترونات يجعل هـذا الأيـون أكثر استقراراً بشكل واضح من الكربوكاتيونات العادية. (وبالتأكيد، يمكن أن تملك Ib الأيون بشكل جيد، وفـي كـل الحالات فهو ليس كربوكاتيوناً أبداً وإنما هو أيون أوكسونيوم).

الآن، إن الخطوة المحددة للسرعة تولد الكاتيون في كل مـن حـالتي تشكل الأسيتالات (نقـرأ باتجـاه اليمين فـي المعادلة 1) وعند حلمهتها (نقرأ باتجاه اليسار في المعادلة 2). يكون العامل ـ توفير الالكترونات من قبل الأكسجين ـ الذي يجعل الأيون مستقراً هو نفسه الذي يجعل أيضاً الحالة الانتقالية مستقرة، والذي يقود إلى تشكلها. ويسرع تحرير الأيون، على طول مسار العملية من تشكل أو حلمهة الأسيتال.

(من الغريب تماماً، أن يكون الأكسجين هنا سبب الفعالية تجاه الاستبدال النوكليوفيلـي بنفـس الطريقـة تمامـاً التـي يفصل فيها الإيترات العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (الفقرة 18.15)، السمة العامة، هي تشـكل شـحنة موجبـة فـي الحالة الانتقالية التابعة للخطوة المحددة للسرعة). سوف نـرى لاحقـاً أن كيميـاء نصـف الأسـيتالات جوهريـة لدراسـة الكربوهيدرات (الفصلان 34 و 35).

مسألة 6.18 (أ) أي اصطناع مألوف يعد التفاعل التالي مثالاً عليه؟



II

(ب) ما هو العامل البنيوي الذي يجعل مسار هذا التفاعل مفضلاً؟ (جـ) إلـى أي طائفـة مـن المركبـات يتبـع II؟ (د) ما هو ناتج II عندما يعالج مع حمض؟ أو مع أساس؟

مسألة 7.18 يصنع الغليسر ألدهيد $CH_2OHCHOHCHO$، عمومـاً مـن أسيتال الأكرولين $CH_2=CH-CHO$. بيـن كيفية حدوث ذلك، لماذا لا يستخدم الأكرولين وحده؟

مسألة 8.18 كيف تفسر الاختلافات في سهولة الحلمهة؟

(أ) $RC(OR')_3 \gg RCH(OR')_2 \gg RCH_2OR'$

أورتو إستر — أسيتال — إيتر

(ب) $R_2C(OR')_2 > RCH(OR')_2 > H_2C(OR')_2$

كيتال — أسيتال — فورمال

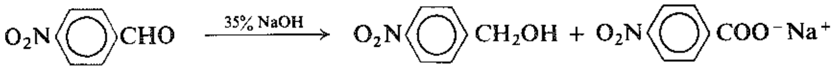
مسألة 9.18 إن أفضل طريقة لتحضير ألدهيد $RCH^{18}O$ موسوم عند أكسجين الكربونيل هي ترك الألدهيد العـادي مع $H_2{}^{18}O$ بوجود قليل من الحمض. اقترح آلية مفصلة لهذا التبادل الأكسجيني.

13.18 تفاعل كانيزارو Cannizzaro reaction

تخضع الألدهيدات المحتوية على هيدروجين-α بوجود قلوي مركز إلى أكسدة وإرجاع ذاتييـن منتجـة مزيجـاً مـن الكحول وملح الحمض الكربوكسيلي. يعرف هذا التفاعل، بتفاعل كانيزارو، ويحدث عادة بترك الألدهيـد علـى تمـاس مع محلول هيدروكسي مائي أو كحولي وفي درجـة حـرارة الغرفـة (فـي هـذه الشـروط فـإن الألدهيـد المحتـوي علـى

هيدروجين-α يخضع إلى تكاثف ألدولي بشكل أسرع).

$$\underset{\text{فورم ألدهيد}}{2HCHO} \xrightarrow{50\%\ NaOH} \underset{\text{ميثانول}}{CH_3OH} + \underset{\text{فورمات الصوديوم}}{HCOO^-Na^+}$$

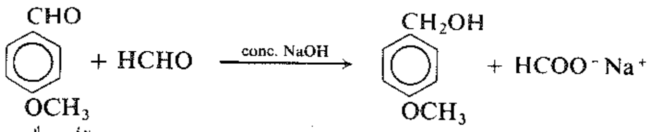


بارا نترو البنزألدهيد — كحول بارا نترو البنزيل — بارا نترو بنزوات الصوديوم

عموماً، يخضع مزيج من ألدهيدين إلى تفاعل كانيزارو، ويعطي كل المنتجات المحتملة. على كـل حـال، إذا كـان أحد هذه الألدهيدات هو الفورم ألدهيد، فإن التفاعل ينتج في الأغلب فورمات الصوديـوم والكحـول الموافـق للألدهيـد الآخر:

$$ArCHO + HCHO \xrightarrow{\text{مركز}\ NaOH} ArCH_2OH + HCOO^-Na^+$$

ويدعى هذا التفاعل بتفاعل كانيزارو المتصالب. فمثلاً:

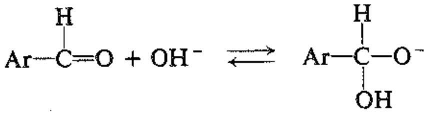


الأنيس ألدهيد

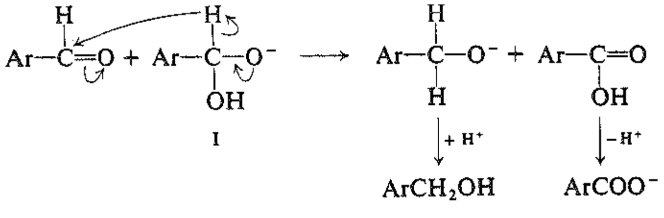
(بارا ميثوكسي البنزألدهيد)

كحول بارا ميثوكسي البنزيل

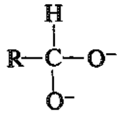
هنالك دليل يشتق بشكل رئيس من الكيمياء الحركية عن التجارب المجراة على مركبات موسومة نظيرياً، يشير إلى أنه حتى هذا الفرق الواضح في التفاعل يتبع نموذجاً معروفاً لمركبات الكربونيل: الإضافة النوكليوفيليـة. حيث يتضمـن إضافتين متتاليتين: إضافة أيون الهيدروكسيد (الخطـوة 1) ليعطـي المركـب المتوسـط I، وإضافـة أيـون الهيدريـد مـن I (الخطوة 2) إلى جزيء الألدهيد الثاني. إن وجود شحنة سالبة على I يساعد على فقد أيون الهيدريد.

(1) 

I

(2) 

مسألة 10.18 في حالة بعض الألدهيدات، هنالك برهان على أن المركـب المتوسـط II هـو الهيدريـد المـانح فـي تفاعلات كانيزارو. (أ) كيف يتشكل II من I؟



II

(ب) لماذا نتوقع أن يكون II هيدريداً مانحاً أفضل من I؟ (تلميح: ما هو المنتج الحاصل عند انتقال الهيدريد من II؟).

مسألة 11.18 اقترح تجربة تبرهن فيها أن انتقال الهيدريد يشمل فعلياً النوع المبين في الخطوة (2)، والذي يبين أن الهيدروجين ينتقل من I وليس من المذيب.

مسألة 12.18 استناداً إلى الآلية، هل يمكنك اقتراح عامل قادر على إحداث تفاعل كانيزارو المتصالب المتضمن الفورم ألدهيد الذي يقوم بشغل مكان خاص في الطريقة؟

مسألة 13.18 يتحول فنيل الغليوكسال C_6H_5COCHO بوجود محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم إلى مانديلات الصوديوم $C_6H_5CHOHCOONa$. اقترح الآلية المحتملة لهذا التحول.

مسألة 14.18 في إعادة ترتيب حمض البنزيليك، يتحول بنزيل ثنائي الكيتون باستعمال هيدروكسيد الصوديوم إلى حمض البنزيليك.

$$\underset{\text{البنزيل}}{C_6H_5COCOC_6H_5} \xrightarrow{OH^-} (C_6H_5)_2C(OH)COO^- \xrightarrow{H^+} \underset{\text{حمض البنزيليك}}{(C_6H_5)_2C(OH)COOH}$$

وإذا استخدم ميتوكسيد الصوديوم عوضاً عن هيدروكسيد الصوديوم نحصل على الإستر $(C_6H_5)_2C(OH)COOCH_3$. اقترح الآلية المحتملة لإعادة الترتيب هذه.

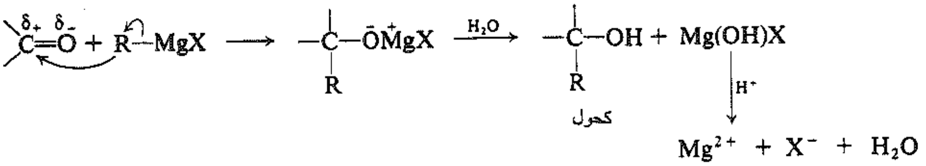
14.18 إضافة كواشف غرينيار Addition of Grignard reagents

لنتذكر أن كواشف غرينيار تملك الصيغة RMgX وتحضر بتفاعل المغنزيوم المعدني مع هاليد عضوي مناسب (الفقرة 16.3). يمكن أن يكون هذا الهاليد ألكيل (1°، 2°، 3°)، ألليليك، أو ألكيل عطري (مثل البنزيل) أو أريل (فنيل، فنيل مستبدل).

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{إيتر جاف}} \underset{\text{كاشف غرينيار}}{RMgX}$$

والهالوجين يمكن أن يكون CO– أو Br– أو I–. (يجب أن يصنع كلوريد أريل المغنزيوم في الإيتر الحلقي رباعي هيدرو الفوران عوضاً عن ثنائي إتيل الإيتر).

إن أحد الاستخدامات المهمة جداً لكاشف غرينيار هي تفاعله مع الألدهيدات والكيتونات. تكون الرابطة كربون ـ مغنزيوم في كاشف غرينيار ذات قطبية عالية. ويكون الكربون سالباً بالنسبة إلى كهرجابية المغنزيوم. ليس من المستغرب، عندئذ، عند الإضافة إلى مركبات الكربونيل، أن ترتبط الزمرة العضوية إلى الكربون والمغنزيوم إلى الأكسجين. ويكون المنتج هو ملح المغنزيوم للكحول الضعيف الحموضة والذي يتحول بسهولة إلى الكحول نفسه بإضافة حمض أقوى وهو الماء.

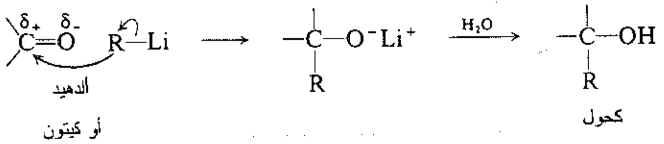


لما كان $Mg(OH)X$ المتشكل عبارة عن مادة لزجة فمن الصعب التعامل بها. ويستخدم عموماً حمض معدني ممدد (HCl، H_2SO_4) عوضاً عن الماء، وبالتالي تتشكل أملاح المغنزيوم الذوابة في الماء.

إن كواشف غرينيار هي كواشف تقليدية في الاصطناعات، ويزداد استخدام مركبات الليثيوم العضوية بشكل رئيس لأنها أقل ميلاً إلى إحداث تفاعلات جانبية غير مرغوبة، يمكن أن تحضر مركبات الليثيوم العضوية بنفس طريقة كواشف غرينيار، بالتفاعل بين المعدن والهاليدات العضوية. لما كان الليثيوم أكثر كهرجابية من المغنزيوم، تكون الروابط ليثيوم - كربون أكثر قطبية من الرابطة كربون ـ مغنزيوم، ويكون الكربون أكثر كهرسلبية ـ أكثر شبهاً بالكربانيون ـ، وعموماً تكون مركبات الليثيوم العضوية إلى حد ما أكثر تفاعلية من كواشف غرينيار.

$$RX + 2Li \xrightarrow{\text{إيتر جاف}} RLi + LiX$$

تتفاعل مركبات الليثيوم العضوية مع الألدهيدات والكيتونات وفق نفس النمط الذي رأيناه في كواشف غرينيار، وتعطي نفس الأنواع من المنتجات. سوف ندرس هذا التفاعل بالإضافة إلى اصطناع كواشف غرينيار الأساسية. وسوف نعود إلى الطريقة العامة باصطناع غرينيار للكحولات، ونناقشها في بنود كواشف المغنزيوم العضوية. على كل حال يجب علينا أن نفهم أن معظم ما قلناه ينطبق على الاصطناعات المشابهة التي تستخدم مركبات الليثيوم العضوية.



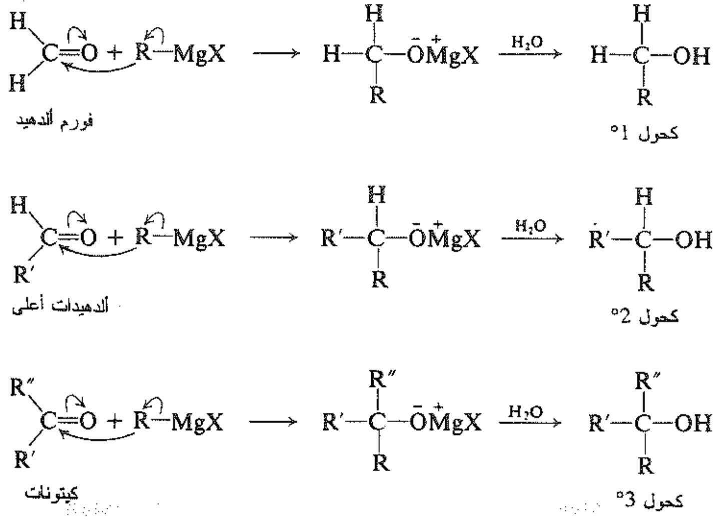
مسألة 15.18 اكتب معادلات تفاعل نظامي بوتيل الليثيوم مع (أ) H_2O (ب) D_2O، (جـ) C_2H_5OH، (د) CH_3NH_2، (هـ) $C_2H_5C\equiv CH$، (و) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$.

والآن، لماذا يعد اصطناع غرينيار كبير الأهمية؟ لأنه يمكّننا من أخذ جزيئين عضويين وتحويلهما إلى جزيء أكبر. ولحدوث ذلك تتشكل رابطة كربون ـ كربون. ومرة ثانية (الفقرة 13.12) نربط معاً كربوناً الكتروفيلياً وكربوناً نوكليوفيلياً. في هذه المرة، يزود الكربون النوكليوفيلي بزمرة كربونيل. ومن أجل الكربون النوكليوفيلي فإننا نعود ثانية إلى الزمرة العضوية الشبيهة بالكربانيون في المركب المعدني العضوي: كاشف غرينيار أو مركب الليثيوم العضوي. لذلك يكون تفاعل غرينيار مثالاً على التفاعل النموذجي للألدهيدات والكيتونات: الإضافة النوكليوفيلية.

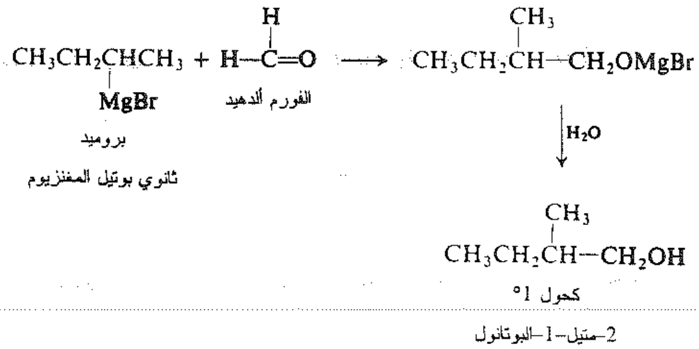
ولكن ليس هذا الأمر سوى نصف القصة، فلا يتضمن اصطناع غرينيار تشكيل رابطة كربون ـ كربون فقط، إنما نجد أيضاً أن المنتج يحتوي على الزمرة متعددة الاستعمالات OH-. والآن، وكما سنرى لاحقاً، إن الطريق مفتوح لاصطناع لاحق والبناء الأكبر لبنىً أكثر تعقيداً.

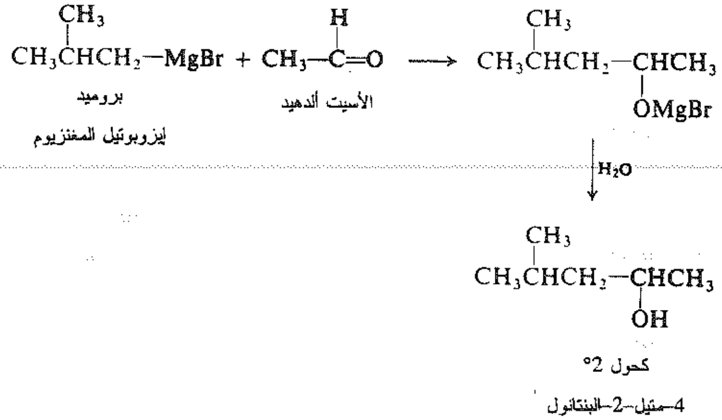
15.18 منتجات اصطناع غرينيار Products of the Grignard synthesis

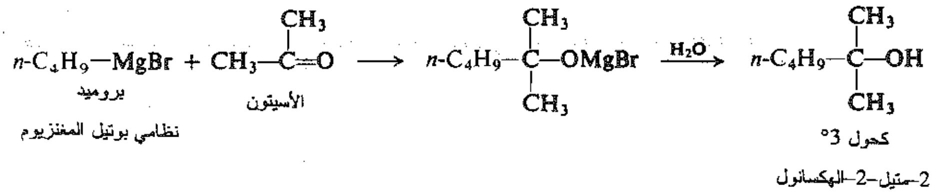
يعتمد نوع الكحول الناتج من اصطناع غرينيار على طبيعة زمرة الكربونيل المستخدمة: ينتج الفورم ألدهيد HCHO كحولاً أولياً، وتنتج الألدهيدات الأخرى RCHO كحولات ثانوية، وتنتج الكيتونات R_2CO كحولات ثالثية.



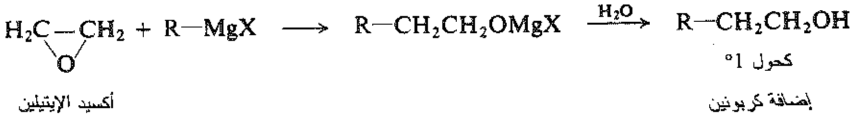
تنشأ العلاقة مباشرة من تعريفنا للألدهيدات والكيتونات، ومن تعريفنا للكحولات الأولية والثانوية، والثالثية. يحدد عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكربون الكربونيل مركب الكربونيل، مثل الفورم ألدهيد والألدهيد الأعلى، أو الكيتون. ويكون كربون الكربونيل هو الذي يجاور الزمرة OH– في المنتج النهائي؛ ويحدد عدد الهيدروجينات هنا الكحول، أولي أو ثانوي أو ثالثي:



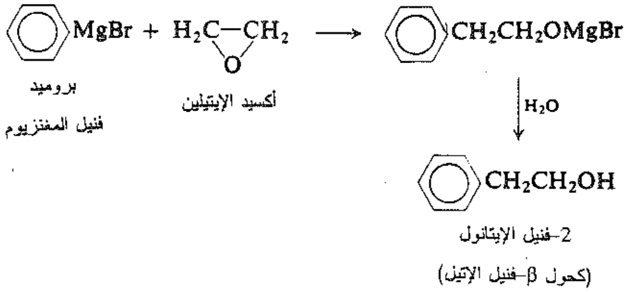




من المناسب في هذه النقطة أن نذكر باصطناع ذي صلة وهو اصطناع يستخدم فيه أكسيد الإيتيلين (الفقرة 21.13) لصنع كحولات أولية تحتوي على كربونين أكثر من كاشف غرينيار. هنا أيضاً، تصبح الزمرة العضوية مرتبطة إلى الكربون، والمغنزيوم إلى الأكسجين، لكن هذه المرة عن طريق كسر الرابطة σ كربون ـ كربون في حلقة ثلاثية عالية الإجهاد (الفقرة 21.13).



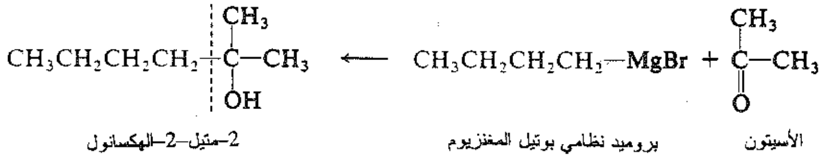
فمثلاً:

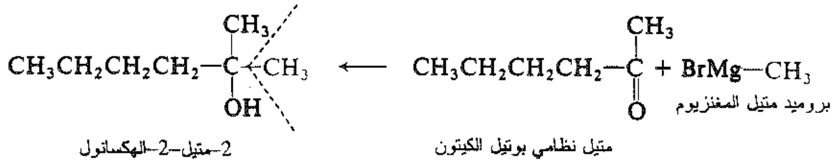


16.18 تخطيط اصطناع غرينيار Planning a Grignard synthesis

كيف يمكننا أن نحكم أي كاشف غرينيار وأي مركب كربونيل يجب أن نستخدم في اصطناع كحول معين؟ يجب علينا فقط النظر إلى بنية الكحول الذي نرغب باصطناعه والى الزمر المرتبطة إلى الكربون المجاور للزمرة OH-، يجب أن يأتي إحداها من كاشف غرينيار، والأخرى (متضمنة أية هيدروجينات) من مركب الكربونيل.

يمكن أن نحصل على معظم الكحولات من أكثر من اتحاد واحد للكواشف، ونختار عادة الاتحاد الأكثر سهولة وتوافراً. لندرس على سبيل المثال اصطناع 2-متيل-2-الهكسانول:

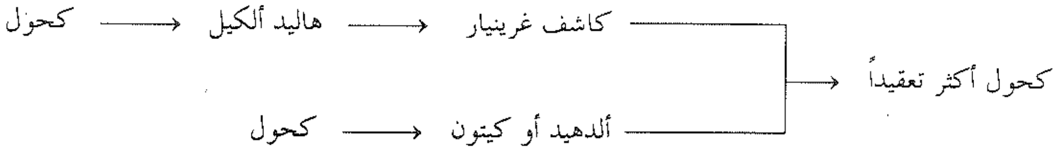




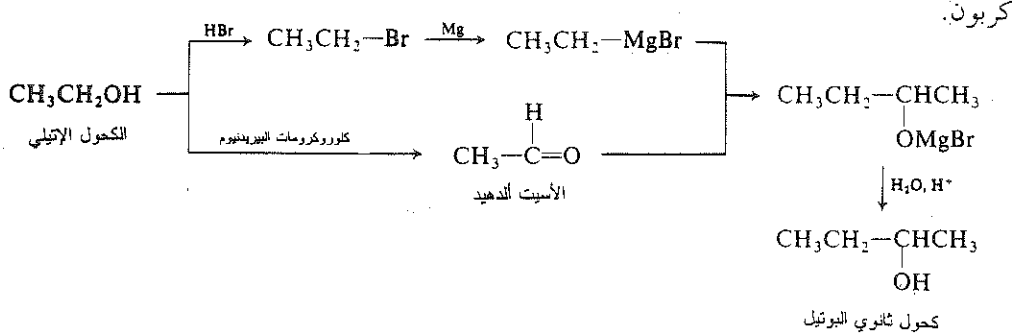
كما نرى، يمكننا أن نصنع ذلك إما من كاشف غرينيار يحوي أربع ذرات كربون وأسيتون أو من كاشف غرينيار المتيلي وكيتون أليفاتي يحوي ست ذرات كربون. ولكن أي اتحاد تختار؟ كما سنرى أدناه، يعتمد ذلك على التفاعلات الأكثر سهولة وتوافراً.

> **مسألة 16.18** أعطِ بنية كاشف غرينيار والركيزة (ألدهيد، كيتون، أو أكسيد الإيتيلين) التي تتفاعل معطية مماكبات الكحول البنتيلي الثمانية في المسألة 1(أ)، إذا كان هنالك أكثر من احتمال واحد لاتحاد التفاعلات. بين كل الاحتمالات.

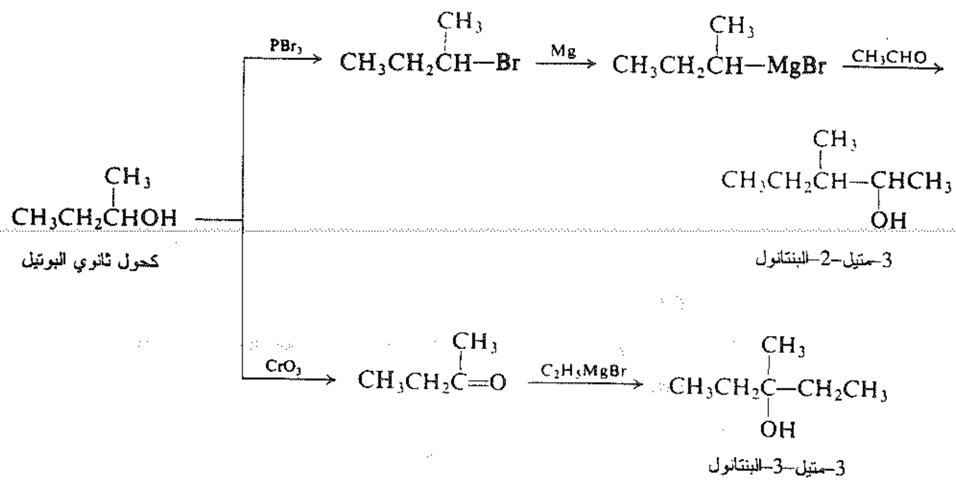
دعنا ننظر في هذه المسألة وكيفية حصولنا على المتفاعلات لاصطناعات غرينيار. إننا نعلم أن معظم الألدهيدات والكيتونات تصنع غالباً من الكحولات. نعلم أن كواشف غرينيار تصنع من هاليدات عضوية، وهذه بدورها تصنع في أغلب الأحيان من الكحولات. وفي النهاية، نعلم أن معظم الكحولات البسيطة هي من بين أغلب المركبات المتوافرة بسهولة. وبالتالي فإن المسار يقود إلى اصطناع كحولات أكثر تعقيداً من كحولات بسيطة.



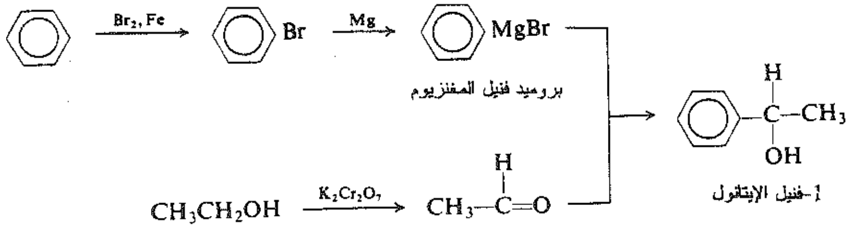
وكمثال بسيط، لندرس تحول الكحول الإتيلي الذي يحوي كربونين إلى كحول ثانوي البوتيل الذي يحوي أربع ذرات كربون.



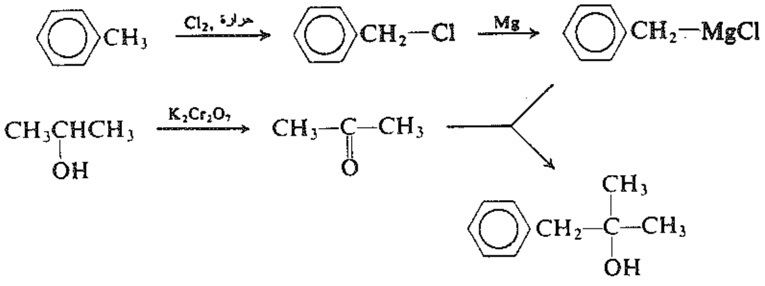
وباستخدام كحول ثانوي البوتيل الناتج، يمكننا أن نحضر كحولات أكبر:



وبجمع معلوماتنا عن الكحولات مع ما نعرفه عن ألكيلات البنزين والاستبدال العطري، يمكننا أن نوسع الاصطناع ليشمل الكحولات العطرية. مبتدئين من البنزين، ويمكننا أن نصنع على سبيل المثال 1-فنيل الإيتانول:



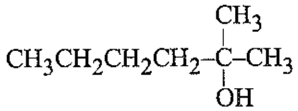
ومن التولوين يمكننا أن نصنع 2-متيل-1-فنيل-2-البروبانول.



2-متيل-1-فنيل-2-البروبانول

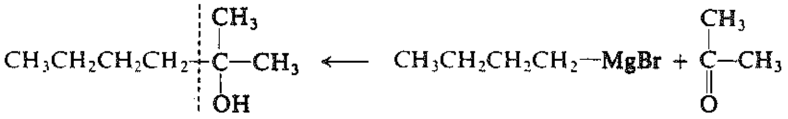
وبفرض أننا نعلم كيمياء كل خطوة من هذه الخطوات، فكيف نشرع في تخطيط مسار هذه الكحولات الأكثر تعقيداً؟ في كل اصطناع عضوي تقريباً من الأفضل أن نعمل بشكل تراجعي من المركب الذي نرغب. هنالك طرائق قليلة نسبياً لصنع كحول معقد، وهنالك طرائق قليلة نسبياً لصنع كاشف غرينيار أو الألدهيد أو الكيتون، بالعودة إلى المواد الأولية التي ننطلق منها. من ناحية أخرى، يمكن أن تخضع الكحولات إلى كثير من التفاعلات المختلفة، وإذا أردنا أن نعالج المسألة بطريقة غير مباشرة، نجد عدداً مذهلاً من الطرائق، ولكن القليل منها يمكن أن يوصلنا إلى حيث نرغب.

دعنا نفترض (وهذا معقول تماماً) أنه تتوافر لدينا كل الكحولات التي تتألف من أربع ذرات كربون أو أقل. ولنقل أننا نرغب في صنع 2-متيل-2-الهكسانول. دعنا نضع الجزيء الهدف ونرى ما نحتاج لصنعه.

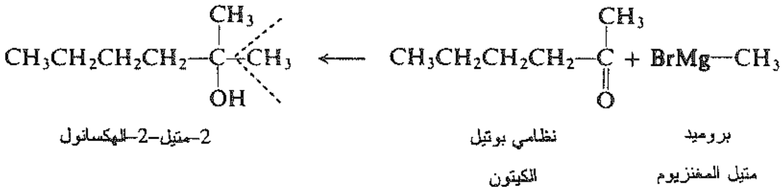


2-متيل-2-الهكسانول

ولأنه كحول ثالثي، يجب أن نستخدم كاشف غرينيار وكيتوناً. ولكن أي كاشف غرينيار؟ وأي كيتون؟ باستخدام نفس الطريقة السابقة نصادف احتمالين:

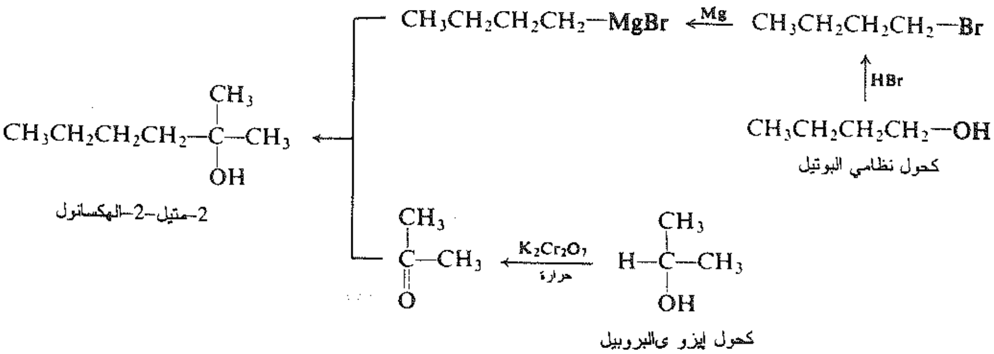


2-متيل-2-الهكسانول — بروميد نظامي بوتيل المغنزيوم — الأسيتون

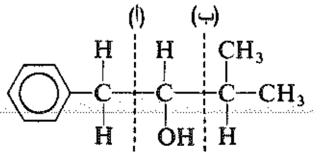


نختار من هذين الاحتمالين الاحتمال الذي يتضمن كاشف غرينيار الذي يحوي أربع ذرات كربون، والكيتون الذي يحوي ثلاث ذرات كربون. الآن كيف يمكن صنعهما؟

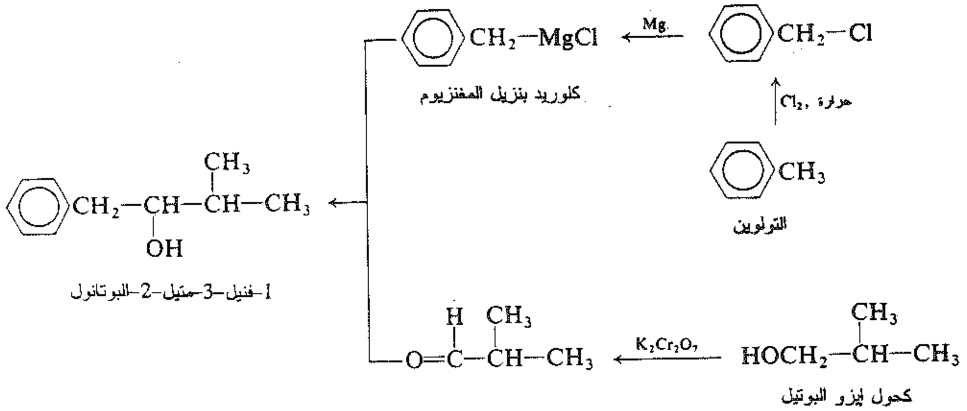
يمكن صنع كاشف غرينيار فقط من هاليد الألكيل الموافق بروميد نظامي البوتيل، وبالتالي يصنع على الأغلب من الكحول، وهو كحول نظامي البوتيل. ويتطلب الأسيتون طبعاً، كحول إيزو البروبيل، وبوضع المتفاعلات الداخلة في الاصطناع مع بعضها نحصل على التسلسل التالي:



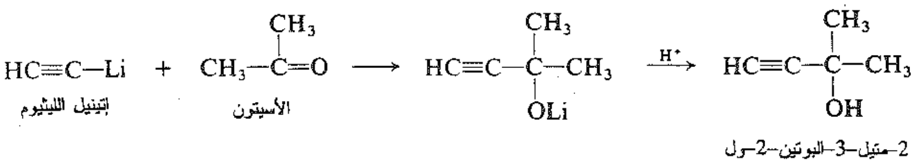
دعنا نهتم بفرضية معقولة أخرى هي أنه بالإضافة إلى الكحولات التي تحوي أربع ذرات كربون أو أقل، يتوافر لدينا البنزين والتولوين، وأننا نرغب في اصطناع لنقل 3–متيل–1–فنيل–2–البوتانول مرة ثانية نضع بنية الكحول الذي نريده ونعمل بشكل تراجعي نحو المواد الأولية. لصنع كحول ثانوي، نستخدم كاشف غرينيار وألدهيداً، وكما اعتدنا هنالك خياران: يمكن دراسة تكوين الجزيء عن طريق الجمع إما (أ) بين C–1 و C–2 أو (ب) بين C–2 و C–3. ونختار من بين هذين الاحتمالين الاحتمال الأول لأنه يتطلب مركباً يحوي ذرة كربون واحدة مرتبطة إلى حلقة بنزينية وهذا الأمر متوافر في التولوين. لذلك، نحتاج إلى ألدهيد يحتوي على أربع ذرات كربون وكلوريد بنزيل المغنزيوم. يمكن صنع الألدهيد من كحول إيزو البوتيل.

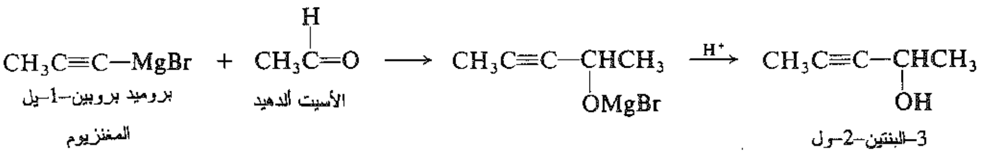


ويصنع كلوريد بنزيل المغنزيوم، طبعاً، من كلوريد البنزيل والذي يصنع من التولوين بالكلورة الجذرية الحرة. ويكتمل اصطناعنا:



يمكن أن يتغير اصطناعنا الأساسي إلى أبعد من ذلك. حيث من الممكن أن يضاف كل من أستيليد الليثيوم وكواشف غرينيار الألكيلية، مثل شبيهاتها من الألكيل والأريل، إلى الألدهيدات والكيتونات لتعطي الكحولات. فمثلاً:





لقد شكّلنا الآن مركبات لاتحتوي على OH– فقط، ولكن تحتوي أيضاً على زمرة ثانية عالية التفاعلية وهي الرابطة الثلاثية كربون ـ كربون. كما ناقشنا (الفقرة 13.12) فإن الرابطة الثلاثية يمكن أن تتحول وبدرجة عالية من الانتقائية الفراغية إلى رابطة مزدوجة؛ ويمكن أن تحدث على هذه الرابطة المزدوجة تفاعلات إضافة مختلفة وبانتقائية عالية لتنتج مركبات متعددة يحوي كل منها الزمرة OH– أيضاً.

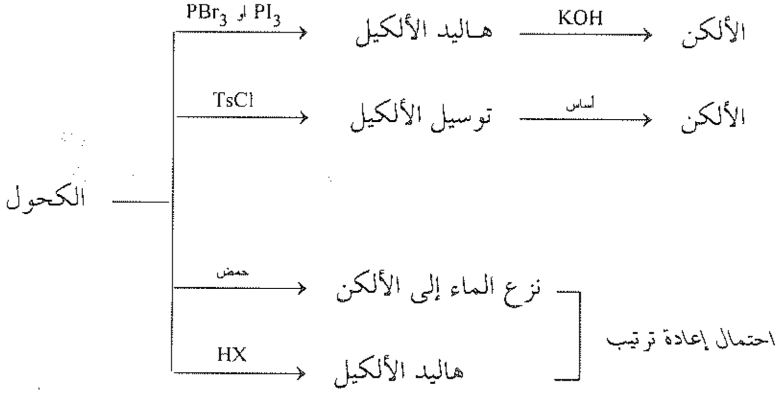
الآن وبعد معرفتنا لكيفية صنع كحولات معقدة من كحولات أبسط، يمكن أن نتساءل عن استخدام هذه المركبات.

17.18 الاصطناع باستخدام الكحولات Syntheses using alcohols

يمكن أن تتحول الكحولات التي تعلمنا صنعها إلى أنواع أخرى من المركبات لها نفس الهيكل الكربوني؛ ويمكننا ضمن الكحولات المعقدة صنع ألدهيدات معقدة، وكيتونات، وحموض، وهاليدات، وألكنات، وألكينات، وألكانات، إلخ...

تحضّر هاليدات الألكيل من الكحولات باستخدام هاليدات الهيدروجين أو هاليدات الفسفور، وتفضل أحياناً هاليدات الفسفور لأنها أقل ميلاً لحدوث إعادات ترتيب (الفقرة 13.6).

تحضر الألكنات من الكحولات إما بنزع الماء مباشرة أو بنزع هالوجين الهيدروجين من هاليدات الألكيل المتوسطة، لتجنب إعادة الترتيب غالباً ما نختار نزع هالوجين الهيدروجين من الهاليدات على الرغم من أن هذا المسار يتضمن خطوة إضافية. أو، من الأفضل في بعض الأحيان استخدام الحذف من سلفونات الألكيل.

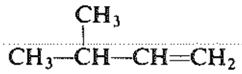


لقد تعلمنا (الفقرة 15.3) أنه من الأفضل أن تحضر الألكانات من الألكنات الموافقة بالهدرجة. لذلك، لدينا الآن مسار من الكحولات المعقدة إلى الألكانات المعقدة. تصنع الألدهيدات والكيتونات المعقدة بأكسدة الكحولات المعقدة. وعند التفاعل مع كاشف غرينيار، فإن هذه الألدهيدات والكيتونات يمكن أن تتحول إلى كحولات أعقد، وهكذا.

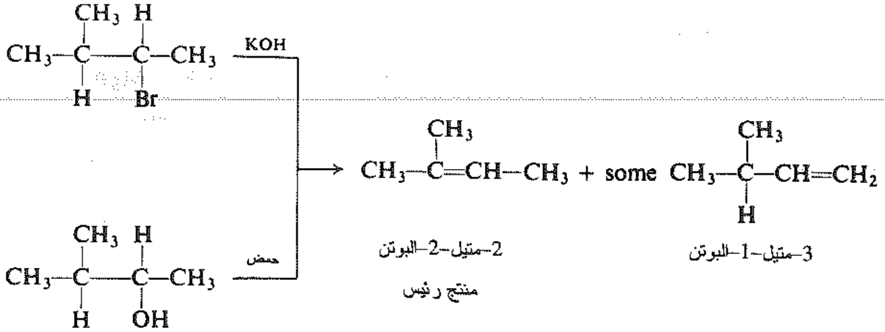
ويمكن بإتاحة الوقت، والكواشف اللاعضوية الضرورية، وكحول الإيتانول، اصطناع كل المركبات الأليفاتية الواردة في الفقرة 1.6 والتي لم تصنع أبداً بما فيها العطرية، أيضاً.

ويمكن في تخطيط اصطناع هذه الأنواع المختلفة من المركبات أن نتبع مرة ثانية نظام العمل التراجعي. ونحاول أن نحدد الاصطناع في خطوات قليلة قدر الإمكان، ومع ذلك يجب أن لا نضحي بالنقاوة مقابل الوقت. فمثلاً، عند احتمال حدوث إعادة ترتيب فإننا نحضر الألكن وفق خطوتين من الهاليدات أو السلفونات عوضاً عن نزع الماء في خطوة واحدة.

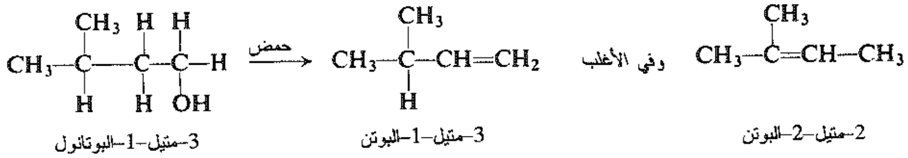
لنفترض ثانية، أنه يتوافر لدينا البنزين، والتولوين وكحولات تحوي أربع ذرات كربون أو أقل، دعنا نأخذ هدفاً لنا 3-متيل-1-البوتن. يمكن أن يصنع بنزع هالوجين الهيدروجين من هاليد ألكيل له نفس الهيكل الكربوني أو بنزع الماء من الكحول. إذا ارتبط هالوجين أو زمرة هيدروكسيل إلى C-2 فإننا نحصل على القليل من المنتج المطلوب، ولكن على كمية أكبر من مماكبه 2-متيل-2-البوتن:



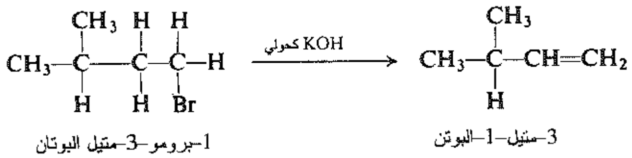
3-متيل-1-البوتن



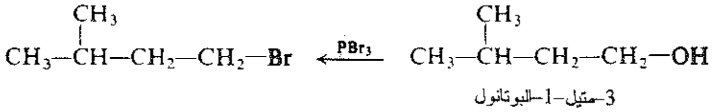
عندئذ سوف نختار مركباً مع زمرة فعالة مرتبطة إلى C‎-1. رغم ذلك، إذا استخدمنا الكحول، سيكون هناك إعادة ترتيب شاملة وينتج مرة أخرى المركب الأكثر استقراراً 2-متيل-2-البوتن:



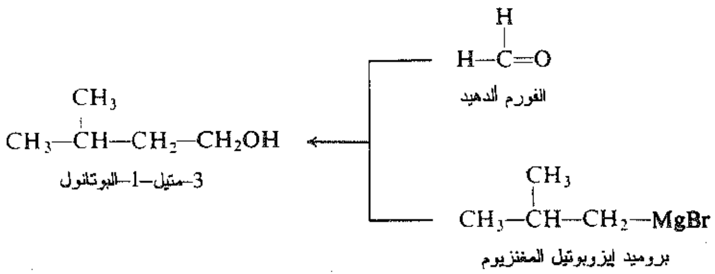
وعند نزع هالوجين الهيدروجين من 1-برومو-3-متيل البوتان أن نحصل على المنتج المطلوب في شكله النقي:



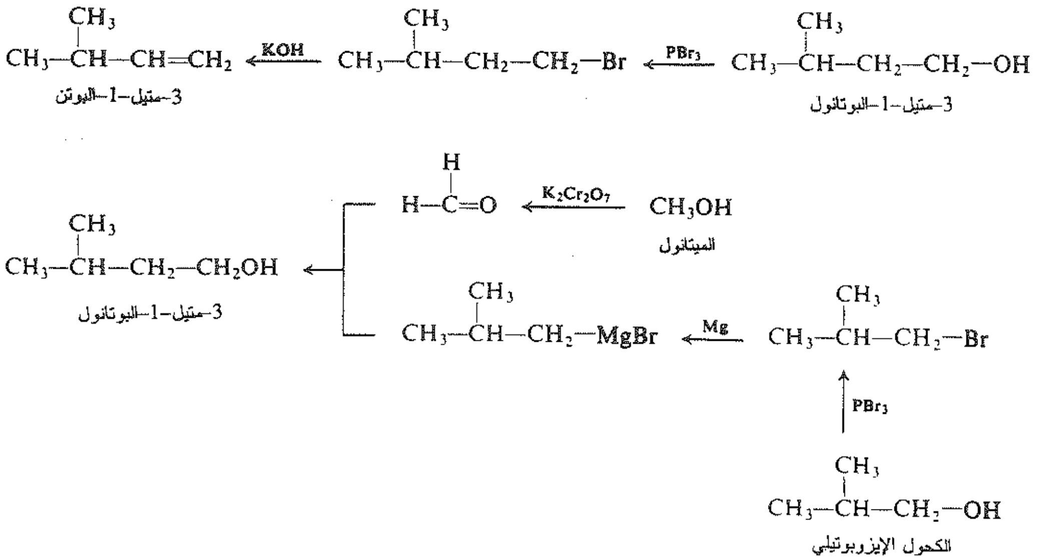
كيف يمكننا تحضير هاليد الألكيل الضروري؟ حتماً ليس ببرومة الألكان. حتى ولو استطعنا أن نصنع الألكان المطلوب بطريقة ما، فإن البرومة تحدث غالباً بشكل كامل عند الموقع الثالثي لتعطي المنتج الخطأ. (تعطي الكلورة الكلوريد المطلوب، ولكن على شكل مكون صغير ضمن مزيج كبير) عندئذ، وكالمعتاد، نحضر الهاليد من الكحول الموافق، في هذه الحالة 3-متيل-1-البوتانول، ولأن هذا المركب كحول أولي (بدون تفرع قرب الزمرة OH-) لذلك لا يتشكل الهاليد عبر الكربوكاتيون، وإعادة الترتيب غير واردة؛ ويمكن أن نستخدم عندئذ إما بروميد الهيدروجين أو PBr_3.



الآن كيف يمكننا أن نصنع 3-متيل-1-البوتانول؟ وهو كحول أولي يحتوي على ذرة كربون واحدة أكثر من أكبر كحول متوافر؛ نستخدم تفاعل كاشف غرينيار مع الفورم ألدهيد. وكاشف غرينيار الضروري هو بروميد إيزوبوتيل المغنزيوم الذي يمكن أن يحضر من بروميد إيزو البروبيل والذي بدوره يحضر من كحول إيزو البوتيل.



يصنع الفورم ألدهيد من أكسدة الميتانول. والتسلسل الإجمالي الذي من المتوقع أن نحصل فيه على 3-متيل-1-البوتن نقياً تماماً يكون وفق ما يلي:



18.18 حدود اصطناع غرينيار Limitation of the Grignard synthesis

إن التفاعلية الحقيقية التي تجعل كاشف غرينيار مفيداً محددة تماماً في كيفية استخدامه. يجب أن نبقي هذه التفاعلية في مخيلتنا عندما نخطط الشروط التجريبية للاصطناع،و عندما نختار الهاليد الذي سيصبح جزءاً من كاشف غرينيار، وعندما نختار المركب الذي سيتفاعل معه.

إن أول مواجهة مع كاشف غرينيار (الفقرة 16.3) هي سماحنا له بالتفاعل مع الماء ليشكل الألكان. يزيح الحمض الأقوى، الماء، الحمض الضعيف جداً، الألكان، من أملاحه. وبنفس الطريقة فإن أي مركب يحتوي هيدروجيناً مرتبطاً إلى عنصر كهرسلبي ـ أكسجين أو نتروجين أو كبريت أو حتى كربون مرتبط برابطة ثلاثية ـ يكون حمضياً إلى درجة تكفي لتفكيك كاشف غرينيار. يتفاعل كاشف غرينيار بسرعة مع الأكسجين وثاني أكسيد الكربون وتقريباً مع كل مركب عضوي يحتوي رابطة متعددة كربون ـ أكسجين أو كربون ـ نتروجين.

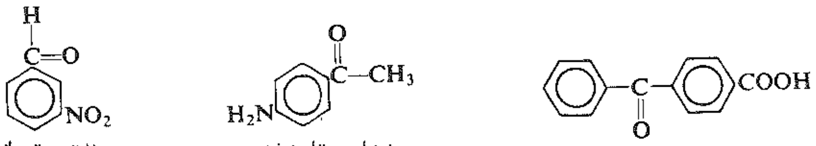
كيف تؤثر هذه العوامل في تفاعلنا بين كاشف غرينيار وبين الألدهيد مثلاً؟ قبل كل شيء، تستخدم هاليدات الألكيل والألدهيد والإيتر كمذيبات، ويجب أن تكون بدون شك جافة (مطلقة) وخالية من الكحول الذي قد تكون على الأرجح قد صُنِعت منه. لا يمكن أن يتشكل كاشف غرينيار بوجود الماء. يجب أن نجفف أجهزتنا المستعملة تماماً قبل البدء بالعمل. ويجب أن نحمي منظومة التفاعل من بخار الماء والأكسجين وثنائي أكسيد الكربون الموجودة في الهواء. يستخدم لتجنب دخول بخار الماء أنبوب تجفيف يحتوي على كلوريد الكالسيوم، أما الأكسجين وثنائي أكسيد الكربون فيجرفان من المنظومة بالنتروجين الجاف. يمكن أن نأمل، وبعد إجراء كل ذلك، في الحصول على مردود جيد من المنتج ـ شريطة الاختيار الصحيح للهاليد والألدهيد.

لا يمكن تحضير كاشف غرينيار من مركب ($HOCH_2CH_2Br$ مثلاً) الذي يحتوي بالإضافة إلى الهالوجين، بعض الزمر (مثل $OH-$) التي يمكن أن تتفاعل مع كاشف غرينيار، وإذا حاولنا ذلك، فإن مركب كاشف غرينيار المتشكل سيتفاعل مع الزمرة الفعالة ($OH-$) الموجودة في جزيء آخر ليعطي المنتج غير المرغوب $HO-CH_2CH_2-H$.

يجب أن نراقب بشكل يقظ، خصوصاً عند تحضير هاليد أريل المغنزيوم، بالنظر إلى المتبادلات المختلفة التي قد توجد في حلقة البنزين. يحتوي كل من الكربوكسيل ($COOH-$)، والهيدروكسيل ($OH-$)، والأمينو (NH_2-)

و SO_3H– على هيدروجين مرتبط إلى أكسجين أو نتروجين، لذلك ستكون هذه الزمر حمضية وستفكك كاشف غرينيار . لقد تعلمنا للتو أن كاشف غرينيار يضاف إلى زمرة الكربونيل (C=O) وسوف نتعلم أنه يضاف بشكل مشابه إلى الزمر COOR– و C≡N–. تؤكسد زمرة النترو (NO_2–) كاشف غرينيار. وبالنتيجة، فإن زمراً قليلة نسبياً فقط يسمح لها أن توجد في جزيء الهاليد الذي صنع منه كاشف غرينيار؛ من بينها R–، Ar–، OR–، و Cl– (أو كلوريد أريل).

وللسبب نفسه، فإن الألدهيد (أو مركب آخر) الذي يتفاعل معه كاشف غرينيار، ربما كان يحتوي زمراً أخرى فعالة تجاه كاشف غرينيار. فمثلاً، يتفكك كاشف غرينيار قبل أن يضاف إلى زمرة الكربونيل في المركبات التالية:



ميتا نترو البنزألدهيد بارا أمينو الأسيتوفينون حمض بارا بنزويل البنزويك

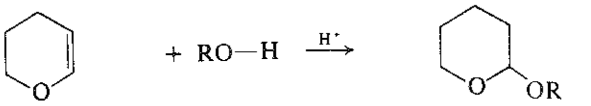
وعلى الأرجح تبدو هذه القيود قاسية، وهي بالفعل كذلك. ورغم ذلك، فإن عدد التطبيقات المقبولة كبير جداً بحيث يعد كاشف غرينيار أحد أفضل وسائط الاصطناع القيّمة. وإن طبيعة المحاذير الواردة هنا يجب أن تؤخذ بالحسبان في أي نوع من أنواع الاصطناع: يجب ألا نركز انتباهنا على الزمرة المهتم بها، ولكن يجب أن ننظر إلى التداخل المحتمل من الزمرة الفعالة الأخرى.

وحتى عندما نرى التداخل المحتمل، هنالك دوماً شيء ما إيجابي يمكننا فعله. فمن المحتمل أن نكون قادرين على إدخال ـ مؤقتاً ـ زمرة حماية لمنع التفاعل غير المرغوب. دعنا ننظر بالتحديد إلى مثال واحد هو زمرة يعتمد استخدامها على بعض كيمياء الكربونيل التي سندرسها في هذا الفصل.

19.18 إيترات رباعي هيدروبيرانيل (THP): استخدام زمرة الحماية

Tetrahydropyranyl (THP) ethers: the use of a protecting group

يتفاعل الإيتر الحلقي غير المشبع 2،3–ثنائي هيدرو–*H*4–بيران (DHP) بسهولة مع الكحولات (ROH) بوجود حمض، ليعطي إيترات رباعي هيدروبيرانيل الألكيل (RO–THP):



2،3–ثنائي هيدرو–*H*4–البيران رباعي هيدرو بيرانيل الإيتر

DHP إيتر THP

يقاوم الإيتر THP، مثل الإيترات الأخرى، الوسط الأساسي، وكثيراً من الكواشف، ولكنه يتشطر بالحمض. وعلى كل حال، بسبب بنيته الخاصة ـ هنالك أكسجينان إيتريان مرتبطان إلى نفس الكربون يجعلانه أسيتالاً (الفقرة 12.18) ـ ويتشطر إيتر THP بسهولة كبيرة بالحموض المائية الممددة.

$$\text{RO–THP} + H_2O \xrightarrow{H^+} \text{RO–H}$$

إيتر THP

لذلك، فالزمرة THP تملك الصفات الضرورية لحماية الزمرة، فهي ترتبط بسهولة وتزاح بسهولة، وفي شروط لا تؤثر في الزمر الفعالة الأخرى في الجزيء. وعند وجودها تكون مقاومته لبعض الكواشف التي في حالات أخرى تهاجم الزمر التي تحميها. فمثلاً، الزمرة OH– حمضية وتخرب بسرعة المركبات المعدنية العضوية مثل كاشف غرينيار، أو مركبات الليثيوم العضوية (الفقرة 18.18). لذلك، لا يمكننا أن نحضر كاشف غرينيار من هاليد عضوي يحتوي على OH–، أو نسمح لكاشف غرينيار بأن يتفاعل مع ألدهيد أو كيتون يحتوي على OH–. ولكن إذا حوّلت OH– إلى OTHP–، يمكننا أن نجري التفاعلات، بعدئذ، وعندما ننتهي نزيل الزمرة THP بسهولة.

مسألة 17.18 (أ) إلى أي نوع من التفاعلات يتبع تشكل الإيتر THP؟ (انظر ببساطة إلى البنى المستخدمة).

(ب) أظهر كل الخطوات في الآلية المحتملة للتفاعل.

(جـ) لماذا يحدث ذلك بسهولة كبيرة؟ ولماذا يعطي المنتج الحاصل ولا يعطي مماكب هذا المنتج؟ (تلميح: انظر الفقرة 18.15).

(د) مبتدئاً من الإيتانول ومستخدماً الـ DHP. أوضح كل الخطوات في الاصطناع المحتمل لـ 1،3–البوتان ديول.

20.18 تحليل الألدهيدات والكيتونات Analysis of aldehydes and ketones

تتميز الألدهيدات والكيتونات من خلال الإضافة إلى زمرة كربونيل الكواشف النوكليوفيلية، وخصوصاً مشتقات الأمونيا (الفقرة 11.18). يتفاعل الألدهيد أو الكيتون على سبيل المثال مع 2،4–ثنائي نتروفنيل الهيدرازين مشكلاً مركباً صلباً أصفر أو أحمر اللون غير ذواب.

تتميز الألدهيدات، خصوصاً في تباينها عن الكيتونات في سهولة الأكسدة. وتعطي الألدهيدات اختباراً إيجابياً مع كاشف تولنز (الفقرة 8.18)، بينما لا تفعل الكيتونات ذلك. يعطي كاشف تولنز أيضاً اختباراً إيجابياً مع أنواع قليلة أخرى من المركبات التي تتأكسد بسهولة، ولكن بعض الفينولات والأمينات لا تتأكسد ولكنها على كل حال تعطي اختباراً إيجابياً مع 2،4–ثنائي نتروفنيل الهيدرازين.

وطبعاً تتأكسد الألدهيدات أيضاً بوساطة كثير من الكواشف المؤكسدة: محلول ممدد وبارد ومعتدل من $KMnO_4$ وبوساطة Cr_2O_3 في H_2SO_4 (الفقرة 22.6).

يعد اختبار شيف Schiff للألدهيدات اختباراً عالي الحساسية. ويتفاعل الألدهيد مع كاشف فوكسين الألدهيد fuchsin aldehyde ليشكل لون الفوكسين المميز.

تتفاعل الألدهيدات والكيتونات الأليفاتية والتي تحوي هيدروجين–α مع Br_2 في CCl_4. ويعد هذا التفاعل بطيئاً جداً بحيث يمكن أن يلتبس مع اختبار عدم الإشباع، علاوة على أنه يحرر HBr.

تحدد هوية الألدهيدات والكيتونات عموماً بوساطة نقاط انصهار مشتقاتها مثل 2،4–ثنائي نتروفنيل الهيدرازون، والأوكسيمات، وسمي الكاربازونات.

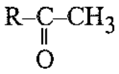
تتميز كيتونات المتيل بوساطة اختبار اليودوفورم (الفقرة 21.18).

مسألة 18.18 ضع جدولاً يظهر استجابة كل نوع من المركبات التي درسنا حتى الآن للكواشف التالية:

(أ) H_2SO_4 مركز وبارد
(ب) $KMnO_4$ معتدل، ممدد وبارد
(جـ) Br_2 في CCl_4
(د) CrO_3 في H_2SO_4
(هـ) حمض كبريت مدخن وبارد
(و) $CHCl_3$ و $AlCl_3$
(ز) معدن الصوديوم

21.18 اختبار اليودوفورم Iodoform test

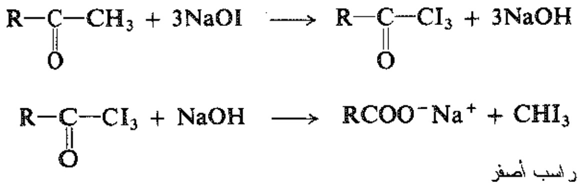
يتبين هل الكيتون المختبر هو متيل كيتون أم لا بوساطة اختبار اليودوفورم. يعالج الكيتـون مـع اليـود وهيدروكسـيد الصوديوم (تحت يوديت الصوديوم، NaOI)؛ ويعطي الكيتون الذي بنيته:



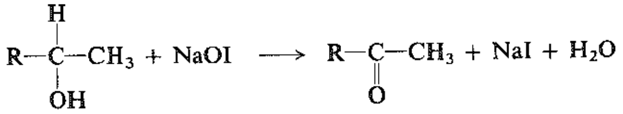
حيث R هي H أو زمرة ألكيل أو أريل

راسباً أصفر من اليودوفورم (CHI_3، ن.ا 119°س).

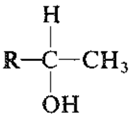
ويتضمن التفاعل هلجنة وانشطاراً:



لا يقتصر عمل تحت الهاليتات على الهلجنة فقط، ولكن يشمل أيضاً الأكسدة:

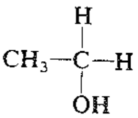


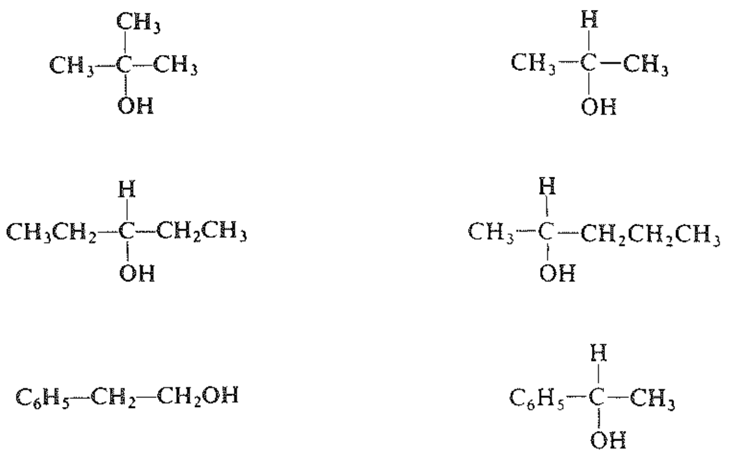
وبالنتيجة فإن كحولاً له البنية:



حيث R هي H أو زمرة ألكيلية أو زمرة أريلية

يتأكسد إلى متيل كيتون، ولهذا السبب يعطي اختباراً إيجابياً. فمثلاً:

تعطي اختباراً موجباً لليودوفورم	تعطي اختباراً سلبياً لليودوفورم
	أي كحول أولي آخر



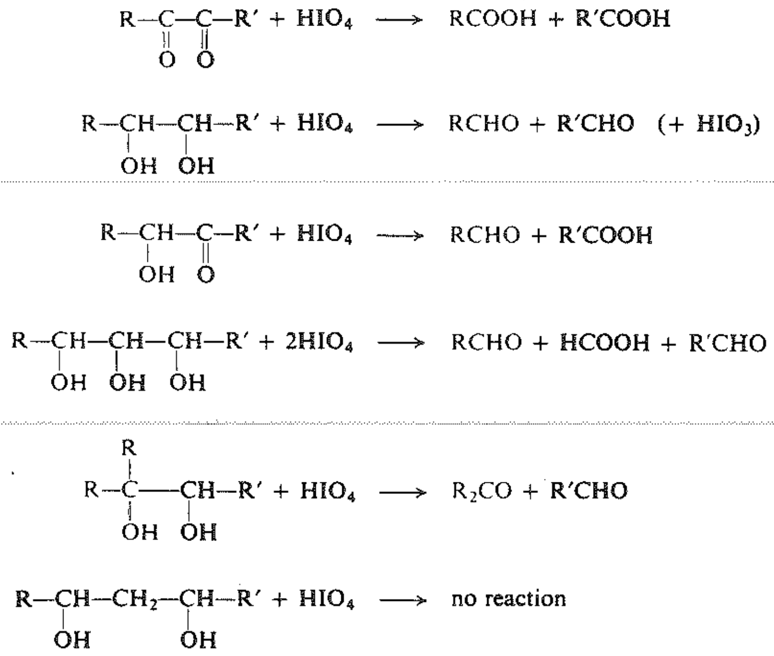
يستعمل هذا التفاعل في بعض الحالات الخاصة، ليس للاختبار، ولكن لصنع الحموض الكربوكسيلية، RCOOH. يستعمل تحت البروميت أو ربما تحت كلوريت، لأنه رخيص الثمن.

في المسألة 18، من مسائل نهاية الفصل 21، سوف نقوم بتفسير الهلجنة انتقائية الناحية، ـ أي لماذا يكون الكربون الذي يعاني استبدالاً أولياً هو الناحية المفضّلة على الاستبدال اللاحق ـ وسهولة التشطر.

22.18 تحليل 2،1-ديولات. أكسدة الحمض فوق اليوديك

Analysis of 1,2-diols. Periodic acid oxidation

عند المعالجة مع حمض فوق اليوديك، HIO_4، فإن المركبات المحتوية على زمرتين أو أكثر من O= أو OH– مرتبطتين إلى ذرتي كربون متجاورتين تخضع إلى أكسدة مع انشطار للروابط كربون ـ كربون. فمثلاً:



تكون الأكسدة مفيدة وخاصة عند تعيين البنية، كما سنرى ذلك عند دراستنا للكربوهيدرات (الفصلان 34 و 35). يستدل على الأكسدة بـ HIO_4 كيفياً من تشكل الراسب الأبيض ($AgIO_3$) عند إضافة نترات الفضة. ونظراً لكون التفاعل، عادة، كمياً، فإنه يعطي معلومات قيمة عن طبيعة وكمية المنتج وعن كمية حمض فوق اليوديك المستهلكة.

مسألة 19.18 عند معالجة مول واحد من كل من المركبات التالية مع HIO_4، ماذا ستكون المنتجات؟ وما هو عدد جزيئات HIO_4 التي سوف تستهلك؟

(أ) $CH_3CHOHCH_2OH$
(ب) $CH_3CHOHCHO$
(جـ) $CH_2OHCHOHCH_2OCH_3$
(د) $CH_2OHCH(OCH_3)CH_2OH$
(هـ) مقرون-1،2-حلقي البنتان ديول
(و) $CH_2OH(CHOH)_3CHO$
(ز) $CH_2OH(CHOH)_3CH_2OH$

مسألة 20.18 أوضح بنية كل من المركبات التالية:

$$A + 1\ mol\ HIO_4 \longrightarrow CH_3COCH_3 + HCHO$$
$$B + 1\ mol\ HIO_4 \longrightarrow OHC(CH_2)_4CHO$$
$$C + 1\ mol\ HIO_4 \longrightarrow HOOC(CH_2)_4CHO$$
$$D + 1\ mol\ HIO_4 \longrightarrow 2HOOC{-}CHO$$
$$E + 3HIO_4 \longrightarrow 2HCOOH + 2HCHO$$
$$F + 3HIO_4 \longrightarrow 2HCOOH + HCHO + CO_2$$
$$G + 5HIO_4 \longrightarrow 5HCOOH + HCHO$$

23.18 التحليل الطيفي للألدهيدات والكيتونات

Spectroscopic analysis of aldehydes and ketones

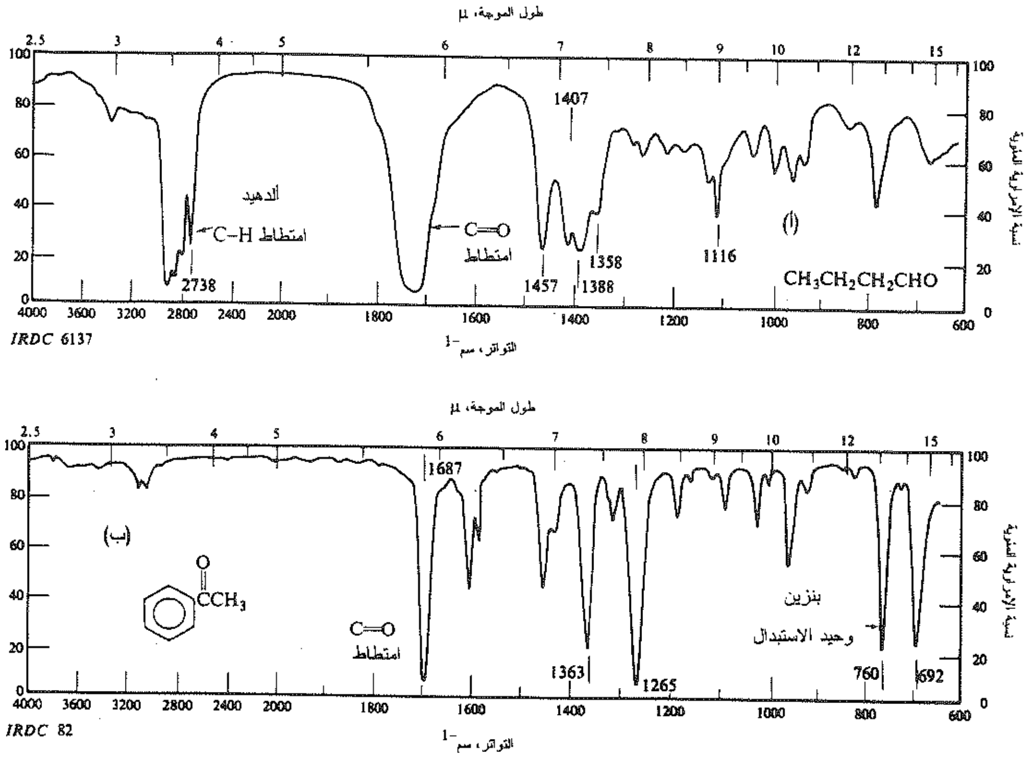
تحت الأحمر: تعد مطيافية تحت الأحمر إلى حد بعيد جداً أفضل الطرق للكشف عن وجود الكربونيل في جزيء. وتظهر العصابة الشديدة التي تعزى إلى C=O الامتطاطية عند حوالي 1700 سم$^{-1}$. ونادراً ما تكون مجموعة من امتصاصات قوية أخرى، وهي من أفضل العصائب المفيدة في الطيف تحت الأحمر، وأول ما ينظر إليه غالباً (انظر الشكل 3.18).

C=O الامتطاطية، شديدة

حلقي البوتانونات	1780 سم$^{-1}$	R_2CO	1710 سم$^{-1}$	RCHO	1725 سم$^{-1}$
حلقي البنتانونات	1740 سم$^{-1}$	ArCOR	1690 سم$^{-1}$	ArCHO	1700 سم$^{-1}$
—C=C—C— (OH-----O) (إينولات)	1640 - 1540 سم$^{-1}$	—C=C—C=O	1675 سم$^{-1}$	—C=C—CHO	1685 سم$^{-1}$

لا تعطي الألدهيدات والكيتونات فقط عصابة الكربونيل، وإنما تعطيها أيضاً الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها. وعند معرفة أنها تنشأ من ألدهيد وكيتون (انظر أدناه) فإن تواترها الدقيق يعطي معلومات وافرة عن بنية الجزيء.

يكون للزمرة CHO- في الألدهيدات عصابة امتطاطية C–H مميزة قرب 2720 سم$^{-1}$. وعند إقران ذلك مع عصابة الكربونيل نحصل على دليل أكيد عن الألدهيدات (انظر الشكل 3.18).



الشكل 3.18 : أطياف تحت الأحمر لـ (أ) نظامي البوتير ألدهيد و (ب) الأسيتوفينون.

تظهر الحموض الكربوكسيلية (الفقرة 22.19) والإسترات (الفقرة 25.20) امتصاصاً كربونيلياً، وفي نفس مجال الألدهيدات والكيتونات. وعلى كل حال، تظهر الحموض عصابة الـ O–H عريضة. وتظهر الإسترات عادة عصابة الكربونيل عند قيمة تواتر أعلى إلى حد ما من الذي تظهر فيه عموماً الكيتونات التي لها نفس البنية، بالإضافة إلى ذلك، تظهر الإسترات عصائب امتطاطية لـ C–O مميزة (للمقارنة مع بعض مركبات الأكسجين، انظر الجدول 3.20).

NMR: يمتص بروتون الزمرة CHO– في الألدهيد عند الحقل المنخفض جداً، أي عند 9–10 δ إن اقتران هذا البروتون مع البروتونات المجاورة ذو ثابت صغير (J 1–3 Hz)، وإن الانفصام الدقيق يظهر غالباً متراكباً مع انفصامات أخرى.

CMR: يكون كربون الكربونيل ذا تهجين sp^2 مرتبطاً إلى أكسجين كهرسلبي، وبالنتيجة يكون لذلك محجوباً بشدة. ويمتص الكربون في الحقل المنخفض البعيد أكثر من أي نوع آخر في المجال 190–220 δ في الألدهيدات والكيتونات.

تحتوي الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها على كربون كربونيل أيضاً، ويكون الامتصاص هنا أيضاً في الحقل المنخفض البعيد،ولكن ليس إلى الحد المصادف في الألدهيدات والكيتونات: في المجال 150–185 δ.

ونتيجة كون زمرة الكربونيل متبادلاً كهرسلبياً، فإنها تحجب بقوة الكربونات المجاورة.

فوق البنفسجي: يمكن أن يمدنا الطيف فوق البنفسجي بمعلومات جيدة عن بنية مركبات الكربونيل، وخصوصاً، كما توقعنا عند مناقشتنا السابقة (الفقرة 8.17)، ترافق زمرة الكربونيل مع الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون.

تمتص الألدهيدات والكيتونات المشبعة بشكل ضعيف في المجال فوق البنفسجي القريب. ويحرك الترافق هذه العصابة الضعيفة (العصابة R) إلى الأطوال الموجية الأطول (لماذا؟)، والأهم من ذلك فهو يحرك العصابة الشديدة جداً (العصابة K) من فوق البنفسجي البعيد إلى فوق البنفسجي القريب.

$-\overset{|}{C}=C-\overset{|}{C}=O$		$-\overset{|}{C}=O$
λ_{max} 215 - 250 نانومتر	λ_{max} 300 - 350 نانومتر	λ_{max} 270 - 300 نانومتر
ε_{max} 10000 - 20000	ε_{max} 10 - 20	ε_{max} 10 - 20

والموضع الدقيق لهذه العصابة K يعطي معلومات عن عدد وموضع المتبادلات في الجملة المترافقة.

مسائل

1. بإهمال التخايل، أعط الصيغ البنيوية، والأسماء الشائعة، وأسماء الـ IUPAC لكل من:

(أ) مركبات الكربونيل السبعة التي لها الصيغة $C_5H_{10}O$.

(ب) مركبات الكربونيل الخمسة التي لها الصيغة C_8H_8O والتي تحتوي على حلقة البنزين.

2. أعط الصيغة البنيوية لكل من:

(أ) الأسيتون
(ب) البنز ألدهيد
(جـ) إيزوبوتيل متيل الكيتون
(د) ثلاثي متيل الأسيت ألدهيد
(هـ) الأسيتوفينون
(و) 4–متيل البنتانال
(ز) فنيل الأسيت ألدهيد
(ح) البنزوفينون
(ط) α،γ–ثنائي متيل الكابرو ألدهيد
(ي) 3–متيل–2–البنتانون
(ك) 2–البوتينال
(ل) 4–متيل–3–البنتن–2–ون
(م) 1،3–ثنائي فنيل–2–البروبن–1–ون
(ن) 3–هيدروكسي البنتانال
(س) بنزيل فنيل الكيتون
(ع) *p*،*p′*–ثنائي هيدروكسي البنزوفينون
(ف) ميتا التولوألدهيد

3. اكتب المعادلات المتوازنة، مسمياً كل المنتجات العضوية، لتفاعل (إن وجد) فنيل أسيت ألدهيد مع:

(أ) كاشف تولنز
(ب) CrO_3/H_2SO_4
(جـ) $KMnO_4$ ممدد وبارد
(د) $KMnO_4$، H^+، حرارة
(هـ) H_2، Ni، 20 ليبرة/بوصة^2، 30°س
(و) $LiAlH_4$
(ز) $NaBH_4$
(ح) C_6H_5MgBr، ثم H_2O
(ط) كلوريد إيزوبروبيل المغنزيوم، ثم H_2O
(ي) $HC\equiv CLi$، ثم H_2O
(ك) CN^-، H^+
(ل) الهيدروكسيل أمين
(م) الفنيل هيدرازين
(ن) 2،4–ثنائي نترو الفنيل هيدرازين
(س) السمي كاربازيد
(ع) الكحول الإتيلي، HCl(g) جاف

4. أجب عن المسألة 3 من أجل حلقي الهكسانون.

5. اكتب المعادلات المتوازنة، مسمياً كل المنتجات العضوية، لتفاعل (إن وجد) البنزألدهيد مع:

(أ) $NaOH$ المركز
(ب) الفورم ألدهيد، $NaOH$ مركز
(جـ) CN^-، H^+
(د) منتج (جـ) + H_2O، H^+، حرارة
(هـ) CH_3MgI، ثم H_2O
(و) منتج (هـ) + H^+، حرارة
(ز) $(CH_3)_2{}^{14}CHMgBr$، ثم H_2O
(ح) $H_2{}^{18}O$، H^+

6. أعط بنى كاشف غرينيار والركيزة (ألدهيد، أو كيتون، أو أكسيد الإيتيلين) التي يمكن أن تتفاعل لتنتج كلاً من الكحولات التالية. إذا كان هناك أكثر من احتمال للمتفاعلات، بيّن كل الاحتمالات:

(أ) 1–فنيل–1–البروبانول
(ب) 2–فنيل–2–البروبانول
(جـ) 1–فنيل–2–البروبانول
(د) 3–فنيل–1–البروبانول
(هـ) 1–متيل حلقي الهكسانول
(و) حلقي هكسيل الميتانول
(ز) 1–حلقي الهكسيل الإيتانول
(ح) 2،4–ثنائي متيل–3–البنتانول
(ط) 1–(بارا توليل) الإيتانول
(ي) 1–البنتين–3–ول
(ك) 3–البنتين–2–ول

7. اكتب معادلات كل الخطوات في اصطناع المركبات التالية من البروبيون ألدهيد مستخدماً أي كواشف أخرى ضرورية:

(أ) كحول نظامي البروبيل
(ب) حمض البروبيونيك
(جـ) حمض α–هيدروكسي البوتيريك
(د) كحول ثانوي البوتيل
(هـ) 1–فنيل–1–البروبانول
(و) إتيل متيل الكيتون
(ز) 2–متيل–3–البنتانول

8. اكتب معادلات كل الخطوات في اصطناع المركبات التالية من الأسيتوفينون مستخدماً أي كواشف أخرى ضرورية:

(أ) إتيل البنزين
(ب) حمض البنزوئيك
(جـ) كحول α–فنيل الإتيل
(د) 2–فنيل–2–البوتانول
(هـ) 1،1–ثنائي فنيل الإيتانول
(و) حمض α–هيدروكسي–α–فنيل البروبيونيك

9. أوضح كل الخطوات المخبرية المحتملة لاصطناع كل من المركبات التالية من البنزين أو التولوين أو من كحولات تحوي أربع ذرات كربون أو أقل مستخدماً أي كواشف لاعضوية ضرورية:

(أ) إيزو البوتير ألدهيد
(ب) فنيل الأسيت ألدهيد
(جـ) بارا برومو البنزألدهيد
(د) إتيل متيل الكيتون
(هـ) 2،4–ثنائي نترو البنزألدهيد
(و) بارا نترو البنزوفينون
(ز) 2–متيل–3–البنتانون
(ح) بنزيل متيل الكيتون
(ط) ميتا نترو البنزوفينون
(ي) نظامي بروبيل بارا توليل الكيتون

(ك) α-متيل البوتير ألدهيد

(ل) نظامي بوتيل إيزوبوتيل الكيتون

(م) بارا نترو الأسيتوفينون

(ن) 3-نترو-4′-متيل البنزوفينون

(س) بارا نترو البروبيوفينون

10. أوضح كل الخطوات المخبرية المحتملة لاصطناع كل من المركبات التالية من البنزين أو من التولوين أو من كحولات تحوي أربع ذرات كربون أو أقل.

(أ) 2،3-ثنائي متيل-2-البوتانول

(ب) 2-فنيل-2-البروبانول

(جـ) 2-فنيل البروبن

(د) 2-متيل-البوتن

(هـ) إيزو البنتان

(و) 1،2-ثنائي برومو-2-متيل البوتان

(ز) 3-الهكسانول

(ح) 3-الهكسانون

(ط) 4-إتيل-4-الهبتانول

(ي) 2-برومو-2-متيل الهكسان

(ك) 1-كلورو-1-فنيل الإيتان (كلوريد α-فنيل الإتيل)

(ل) نظامي بوتيل البنزن

(م) حمض α-هيدروكسي نظامي الفاليريك

(ن) 2-متيل الهبتان

(س) 2،3،5-ثلاثي متيل-3-الهكسانول

(ع) حمض بارا نترو-α-هيدروكسي فنيل الأسيتيك

(ف) 1،2-ثنائي فنيل-2-البروبانول

(ص) 1-بارا-بروموفنيل-1-فنيل-1-البروبانول

(ق) حمض 3-متيل-2-البوتنويك

11. تعد المركبات «الموسومة» عند مواضع مختلفة بذرات النظير مفيدة في شرح آليات التفاعل ومتابعة قدرة المركبات في المنظومات البيولوجية. أوضح الاصطناع المحتمل لكل من المركبات الموسومة التالية مستخدماً $^{14}CH_3OH$ كمصدر لـ ^{14}C و D_2O كمصدر للديتريوم:

(أ) 2-متيل-1-البروبانول-1-^{14}C، $(CH_3)_2CH^{14}CH_2OH$

(ب) 2-متيل-1-البروبانول-2-^{14}C، $(CH_3)_2{}^{14}CHCH_2OH$

(جـ) 2-متيل-1-البروبانول-3-^{14}C، $^{14}CH_3CH(CH_3)CH_2OH$

(د) البروبن-1-14C، $CH_3CH{=}^{14}CH_2$

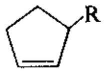
(هـ) البروبن-2-14C، $CH_3{}^{14}CH{=}CH_2$

(و) البروبن-3-14C، $^{14}CH_3CH{=}CH_2$

(ز) C_6H_5D

(ح) $CH_3CH_2CHD^{14}CH_3$

12. عند معالجة مفروق-2-متيل حلقي البنتانول مع كلوريد التوسيل ثم معالجة المنتج مع ثالثي بوتكسيد الصوديوم، فإن الألكن الوحيد الناتج هو 3-متيل حلقي البنتن. (أ) كيف تكون الكيمياء الفراغية لهذا التفاعل؟ (ب) وهذه هي الخطوة النهائية من مسار اصطناع عام إلى 3-ألكيل حلقي البنتنات مبتدئين من حلقي البنتانون.



أوضح كل الخطوات في هـذا المسـار مختـاراً كواشـفك بحـذر فـي كـل خطـوة. (جــ) مـا مـيزة هـذا التسلسـل عـن التسلسلات المشابهة المتضمنة هاليداً متوسطاً عوضاً عن التوسيل؟

13. (أ) ماذا تكون A، و B، و C؟

$$C_6H_5C(CH_3)_2CH_2COOH + PCl_3 \longrightarrow A(C_{11}H_{13}OCl)$$

$$A + AlCl_3/CS_2 \longrightarrow B(C_{11}H_{12}O)$$

B + N_2H_4 ،OH^-، حرارة، مذيب عالي الغليان ⟶ $C(C_{11}H_{14})$

يعطي طيف NMR لـ C البروتونات التالية:

a أحادية، δ 1.22، 6H

b ثلاثية، δ 1.85، 2H، J = 7 هرتز

c ثلاثية، δ 2.83، 2H، J = 7 هرتز

d أحادية، δ 7.02، 4H

(ب) تتشكل C أيضاً عند معالجة الكحول $D(C_{11}H_{16}O)$ مع حمض الكبريت المركز. ما هي بنية D؟

14. أعط الصيغ الكيميائية للمركبات E - J:

R-(+)-الغليسر ألدهيد $(CH_2OHCHOHCHO) + CN^-, H^+ \longrightarrow E + F$

(كل من E و F لهما الصيغة $C_4H_7O_3N$)

E + F + OH^- ،H_2O، حرارة، ثم H^+ ⟶ G + H (كلاهما $C_4H_8O_5$)

$G + HNO_3 \longrightarrow I(C_4H_6O_4)$ فعال ضوئياً

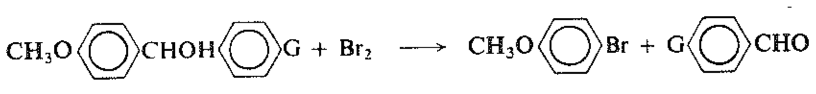
$H + HNO_3 \longrightarrow J(C_4H_6O_4)$ غير فعال ضوئياً

15. (أ) يتفاعل مقرون-2،1-حلقي البنتانديول مع الأسيتون بوجود HCl الجاف ليعطي المركـب K، $C_8H_{14}O_2$ الـذي يقاوم الغليان في قلوي، ولكنه يتحول بسهولة إلى المواد الأولية بالحموض المائية. ما هي نسبة K الأكثر احتمالاً؟ وإلى أي نوع من المركبات يتبع؟ (ب) لا يشكل مفروق-2،1-حلقي البنتانديول مركباً مشابهاً لما هو مذكور أعـلاه. كيـف تفسر هذه الحقيقة؟

16. يمكن أن يجري تبادل الأكسجين المشروح في المسألة 9.18 باسـتخدام أيـون الهيدروكسـيد كحفـاز عوضـاً عـن أيون الهيدروجين. اقترح آلية مفصلة للتبادل في هذه الشروط (تلميح: انظر الفقرة 13.18).

17. تتحلمه إيترات الفنيل ألكيل، RCH=CHOR′ بسرعة كبيرة في محاليل الحموض الممددة وتشكل الكحول R′OH والألدهيد RCH_2CHO. تعطي الحلمهة في $H_2{}^{18}O$ الكحول R′OH الذي يحتوي فقط على الأكسجين العادي. أوضح كل الخطوات في الآلية المحتملة للحلمهة. بين كيف أن هذه الآلية لا تفسر فقط نتائج التجربة المخططـة ولكـن أيضـاً السهولة المفرطة في الحلمهة الحاصلة.

18. يتحول بعض ثنائي أريل الميتانولات (I) عند المعالجة مع البروم إلى مزيج مؤلف من 50:50 من بروميد الأريل (II) والألدهيد (III).



I II III

عندما تكون G NO_2– أو H– أو Br– أو CH_3– فإن البروم يظهر فقط في الحلقة التي تحوي الزمرة OCH_3–. تتأثر سرعة التفاعل نسبياً بطبيعة G، وتتناقص وفق التسلسل $G = -CH_3 > -H > -Br > -NO_2$. وتتباطأ سرعة التفاعل بوجود أيون البروميد المضاف. أوضح كل الخطوات للآلية المحتملة لهذا التفاعل، وبين كيف تفسر آلتيك كل الحقائق أعلاه؟

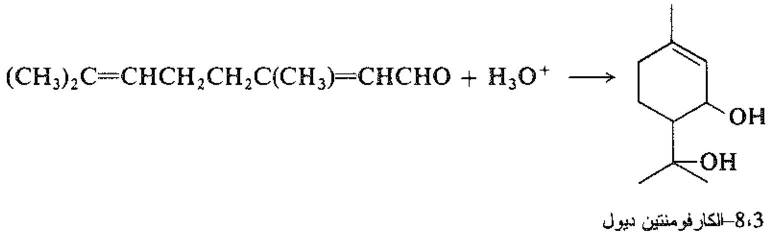
19. احتاج طالب دراسات عليا ساذج كمية من البنزوهيدرول، $(C_6H_5)_2CHOH$، وقرر تحضيره بالتفاعل بين بروميد فنيل المغنزيوم والبنزألدهيد. حضر مولاً واحداً من كاشف غرينيار. ولضمان مردود جيد، أضاف مولين عوضاً عن مول واحد من الألدهيد. وعند تشكيل مزيج التفاعل، كان في الأول مسروراً حيث وجد أنه حصل على مردود جيد من بلورات المنتج، ولكن خاب أمله عندما أظهر الفحص الدقيق أنه لم يحصل على البنزهيدرول ولكن على الكيتون بنزوفينون.

ذهل الطالب وقام بعدة جولات إلى مكتب مدير البحث عاد بعدها إلى المخبر محمر الوجه وقام بإجراء التفاعل مرة ثانية مستخدماً كميات متساوية من المتفاعلات وحصل على مردود جيد من المركب الذي يرغب.

ما الخطأ الذي حصل في محاولته الأولى؟ كيف ضلله استعمال الكثير من البنزألدهيد؟ (تلميح: انظر الفقرة 13.18، افحص بنية ناتج الإضافة الابتدائي). (في المسألة 20 من مسائل نهاية الفصل 21، سوف نتابع اكتشافاته اللاحقة).

20. (أ) كيف تفسر السهولة المفرطة التي تخضع لها إيترات رباعي هيدرو البيرانيل (الفقرة 19.18) إلى الحلمهة في وسط حمضي ممدد؟ (ب) توقع منتجات حلمهة مثل EtO–THP.

21. اقترح آلية التفاعل التالي:



8،3–الكارفومنتين ديول

يمكن لإغلاق الحلقة أن يكون إما بإضافة نوكليوفيلية أو بإضافة الكتروفيلية معتمدين على وجهة نظر واحدة. بين كيفية ذلك، موضحاً كلاً من الالكتروفيل والنوكليوفيل.

22. حدد بنى المركبات L ـ R:

(R)-(+)-1-برومو-2،4-ثنائي متيل البنتان + Mg ⟵ L

$(CH_3)_2CHCH_2CHO + L$ ثم H_2O ⟵ $M(C_{12}H_{25}O)$، مزيج

$CrO_3 + M$ ⟵ $N(C_{12}H_{24}O)$

$CH_3MgBr + N$ ثم H_2O ⟵ $O(C_{13}H_{28}O)$، مزيج

$I_2 + O$، حرارة ⟵ $P(C_{13}H_{26})$، مزيج

$H_2 + P$، Ni ⟵ $R(C_{13}H_{28}) + Q(C_{13}H_{28})$

فعال ضوئياً   غير فعال ضوئياً

23. اشرح اختباراً كيميائياً بسيطاً، يخدم التفريق بين:

(أ) نظامي الفالير ألدهيد وثنائي إتيل الكيتون

(ب) فنيل الأسيت ألدهيد وكحول البنزيل

(جـ) حلقي الهكسانون وحلقي هكسيل متيل الإيتر

(د) 2–البنتانون و3–البنتانون

(هـ) البروبيون ألدهيد وثنائي إتيل الإيتر

(و) ثنائي إتيل الأسيتال ونظامي الفالير ألدهيد

(ز) ثنائي إتيل الأسيتال وثنائي نظامي بروبيل الإيتر

(ح) متيل ميتا توليل الكيتون والبروبيوفينون

(ط) 2–البنتانون و2–البنتانول

(ي) بارا الألدهيد وثنائي إيزوبوتيل الإيتر

(ك) الديوكسان والتريوكسان

اشرح تماماً ماذا ستفعل وترى.

24. يكوِّن التربين، سترال $C_{10}H_{16}O$ المكون الرئيس في زيت عشب الليمون. فهو يتفاعل مع الهيدروكسيل أمين ليعطي مركباً صيغته المجملة $C_{10}H_{17}ON$ ومع كاشف تولنز ليعطي مرآة الفضة ومركباً صيغته المجملة $C_{10}H_{16}O_2$. ويعطي عند الأكسدة القوية، الأسيتون، وحمض الأوكزاليك (HOOC–COOH) وحمض الليفولينيك ($CH_3COCH_2CH_2COOH$).

(أ) اقترح بنية السترال المتناسبة مع هذه الحقائق ومع قواعد الإيزوبرين (الفقرة 25.11).

(ب) يبدو فعلياً أن السترال مؤلف من مماكبين: السترال a (الجيرانيولي) والسترال b (النيرولي) والتي تعطي نفس منتجات الأكسدة. ما هو الاختلاف في البنية المحتملة بين هذين المماكبين؟

(جـ) نحصل على السترال a من الأكسدة المعتدلة للجيرانيول (المسألة 29 من مسائل نهاية الفصل 17)، ونحصل على السترال b بنفس الطريقة من النيرول. على هذا الأساس أوضح بنى كل من السترال a والسترال b.

25. وجد التربين، (+)–كارفوتاناسيتون $C_{10}H_{16}O$ في زيت شجرة الحياة الصنوبرية (thuja = aborvitac). يتفاعل مع الهيدروكسيل أمين، والسمي كاربازيد ليشكل مشتقات بلورية. يعطي اختباراً سلبياً مع كاشف تولنز، ولكن يزيل لون $KMnO_4$ في محلول بارد وممدد.

يمكن أن يرجع كارفوتاناسيتون تباعاً إلى كارفومينثون، $C_{10}H_{18}O$، ثم إلى كارفومينثول $C_{10}H_{20}O$. يتفاعل كارفومينثون مع الهيدروكسيل أمين، ولكن ليس مع محلول ممدد وبارد من $KMnO_4$. لا يتفاعل كارفومينثول مع الهيدروكسيل أمين ولا مع محلول ممدد وبارد من $KMnO_4$، ولكنه يعطي اختباراً إيجابياً مع CrO_3/H_2SO_4. وجد

مجموعة من الباحثين أن أكسدة كارفوتاناسيتون تعطي حمض إيزوبروبيل السكسنيك وحمض البيروفيك، $CH_3COCOOH$، فصل مجموعة من الباحثين الآخرين حمض الأسيتيك وحمض β-إيزوبروبيل الغلوتاريك.

$HOOCCHCH_2COOH$ (مع $CH(CH_3)_2$ على ذرة CH) — حمض إيزوبروبيل السكسنيك

$HOOCCH_2CHCH_2COOH$ (مع $CH(CH_3)_2$ على ذرة CH) — حمض β-إيزوبروبيل الغلوتاريك

ما هي البنية الوحيدة لكارفوتاناسيتون التي تتضمن كل هذه الحقائق؟

26. عند المعالجة مع الحموض المعدنية، يتحول 2،3-ثنائي متيل-2،3-البوتان ديول (البيناكول) إلى ثالثي-بوتيل متيل الكيتون. مستخدماً خطوات معروفة فقط، اقترح الآلية المحتملة لهذا التفاعل، والتي إحداها مثلاً إعادة ترتيب البيناكول. (تلميح: هنالك أربع خطوات، تكون اثنتان منها متوازنتين).

27. تم اصطناع جاذب جنس فراشة عثة الملابس التي على عشب شجرة تنوب دوغلاس حسب الطريقة التالية. أعطِ بنية هذا الجاذب الجنسي وبنى كل المركبات المتوسطة:

1-الهبتن + $LiNH_2 \longrightarrow S(C_7H_{11}Li)$

S + 1-كلورو-3-برومو البروبان $\longrightarrow T(C_{10}H_{17}Cl)$

$T + Mg$ ، ثم $n\text{-}C_{10}H_{21}CHO$ ، ثم $H^+ \longrightarrow U(C_{21}H_{40}O)$

$U + H_2$ ، حفاز لندلر $\longrightarrow V(C_{21}H_{42}O)$

$V + CrO_3 \longrightarrow$ جاذب جنس $(C_{21}H_{40}O)$

28. صنع فيرومون الحشرات التي واجهنا سابقاً وفق الطريقة التالية. (معلومة مفيدة: يمكن تحويل الكحول ROH أحياناً إلى الأسيتات CH_3COOR بمعالجته مع كلوريد الأستيل CH_3COCl).

1،8-الأوكتان ديول + $HBr \longrightarrow W(C_8H_{17}OBr)$

$W + DHP + H^+ \longrightarrow X(C_{13}H_{25}O_2Br)$

$X + HC{\equiv}CLi \longrightarrow Y(C_{15}H_{26}O_2)$

$Y + LiNH_2$ ، ثم $C_2H_5Br \longrightarrow Z(C_{17}H_{30}O_2)$

$Z + H_2O, H^+ \longrightarrow AA(C_{12}H_{22}O)$

$AA + CH_3COCl \longrightarrow BB(C_{14}H_{24}O_2)$

$BB + H_2$ ، حفاز لندلر $\longrightarrow$ الفيرومون $(C_{14}H_{26}O_2)$

(أ) أعط بنية الفيرومون وكل المركبات المتوسطة.

(ب) من أجل فعالية بيولوجية عظمى من المفروض وجود 4% من المماكب الفراغي. كيف يمكنك تطوير الاصطناع أعلاه للحصول على هذا المماكب؟

29. جاذب الجنس عند دودة القطن القرنفلية عبارة عن مزيج مكون من مماكبين هندسيين بنسبة 50:50، ويعرف بالغوسي بلور gossyplure. صنع أحد المكونات وفق الطريقة التالية. (معلومة مفيدة: يمكن تحويل الكحول ROH أحياناً إلى الأسيتات CH_3COOR بمعالجته مع كلوريد الأستيل CH_3COCl).

1-الهكسين + n–BuLi، أكسيد الإيتيلين، ثم H^+ $\longrightarrow$ $CC(C_8H_{14}O)$

$CC + H_2$، حفاز لندلر $\longrightarrow$ $DD(C_8H_{16}O)$

$DD + PBr_3$ $\longrightarrow$ $EE(C_8H_{15}Br)$

6–برومو–1–الهكسانول + DHP + H^+ $\longrightarrow$ $FF(C_{11}H_{21}O_2Br)$

$FF + HC{\equiv}CLi$ $\longrightarrow$ $GG(C_{13}H_{22}O_2)$

$GG + n$–BuLi، ثم EE $\longrightarrow$ $HH(C_{21}H_{36}O_2)$

$HH + H_2$، حفاز لندلر ثم، $\longrightarrow$ $II(C_{21}H_{38}O_2)$

$II + H_2O, H^+$ $\longrightarrow$ $JJ(C_{16}H_{30}O)$

$JJ + CH_3COCl$ $\longrightarrow$ الفيرومون $(C_{18}H_{32}O_2)$

(أ) ما هي بنية الفيرومون الدقيق المتشكل؟

(ب) طور هذا الاصطناع للحصول على كل من المماكبات الهندسية للمركب في (أ) إحداهما ذاك المكون الطبيعي للفيرومون. بين كيف فعل ذلك.

30. بين أي (إن وجد) المركبات التالية يمكن أن يعطي طيوف ما تحت الأحمر للبنية في الشكل 4.18:

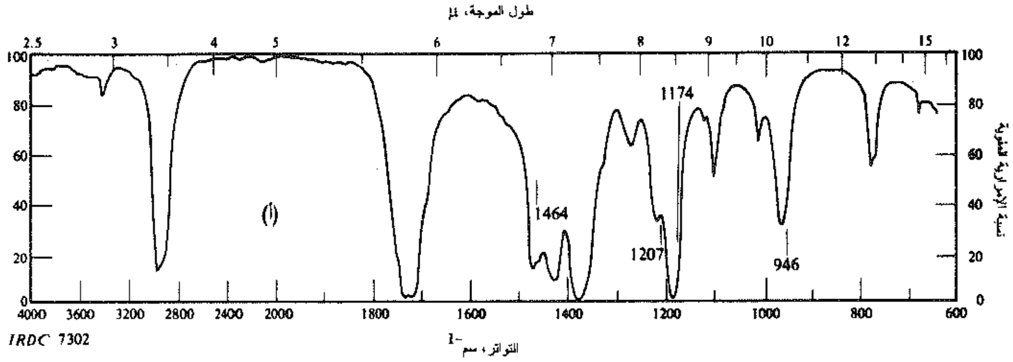
إيزو البوتير ألدهيد	إتيل فينيل الإيتر
2–البوتانون	حلقي بروبيل الميتانول
رباعي الهيدروفوران	3–البوتن–2–ول

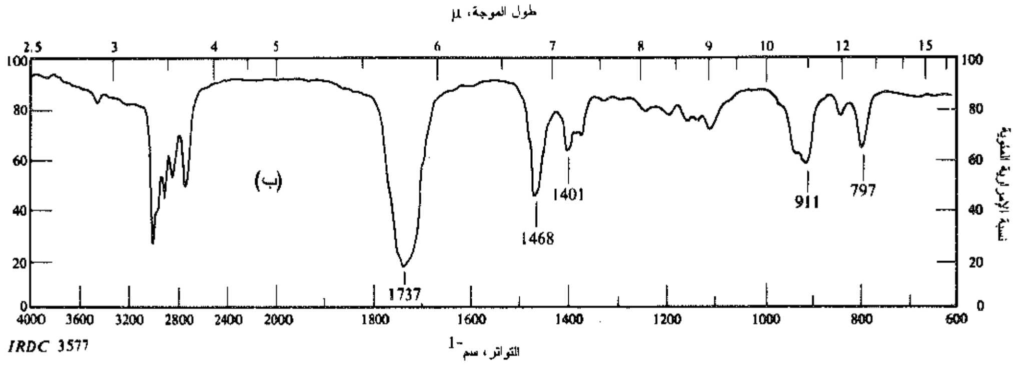
31. أعط البنية أو البنى المتضمنة في كل أطياف CMR في الشكل 5.18.

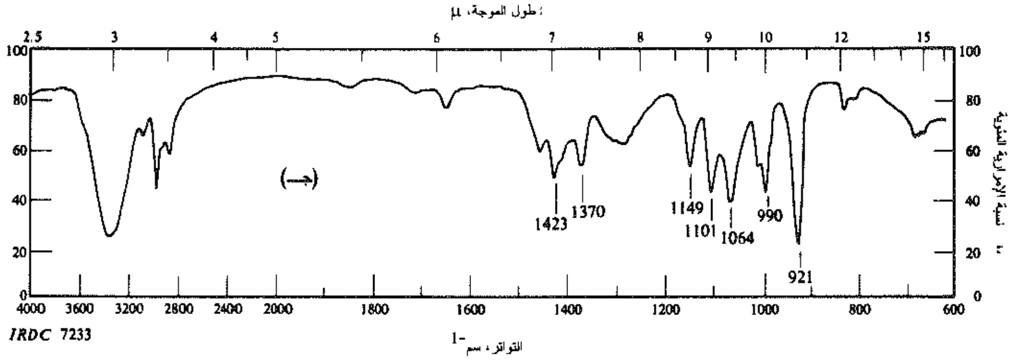
32. أعط البنية أو البنى المتضمنة في كل أطياف NMR البروتوني في الشكل 6.18.

33. أعط بنى المركبات KK، LL، و MM على أساس أطياف ما تحت الأحمر في الشكل 7.18، وأطياف NMR لهما في الشكل 8.18.

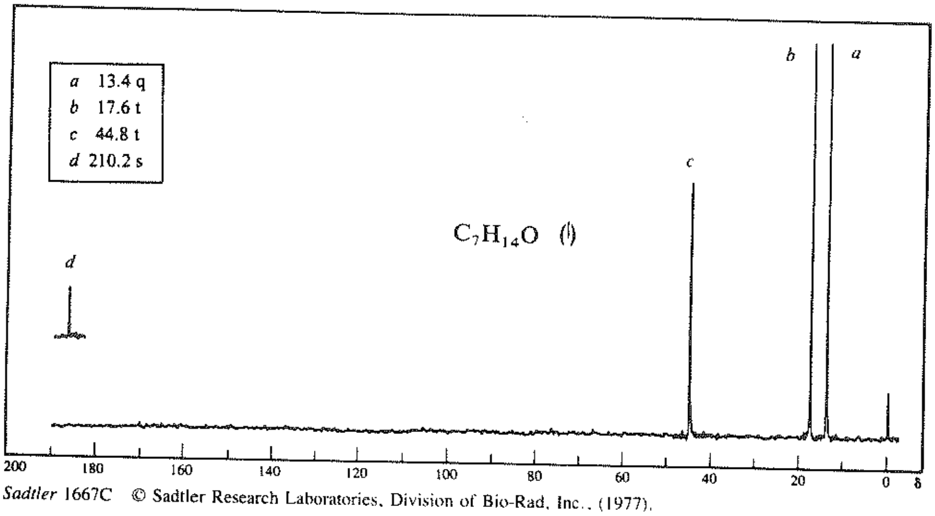
34. أعط بنية المركب NN على أساس أطياف تحت الأحمر و CMR وNMR البروتوني (الشكل 9.18).



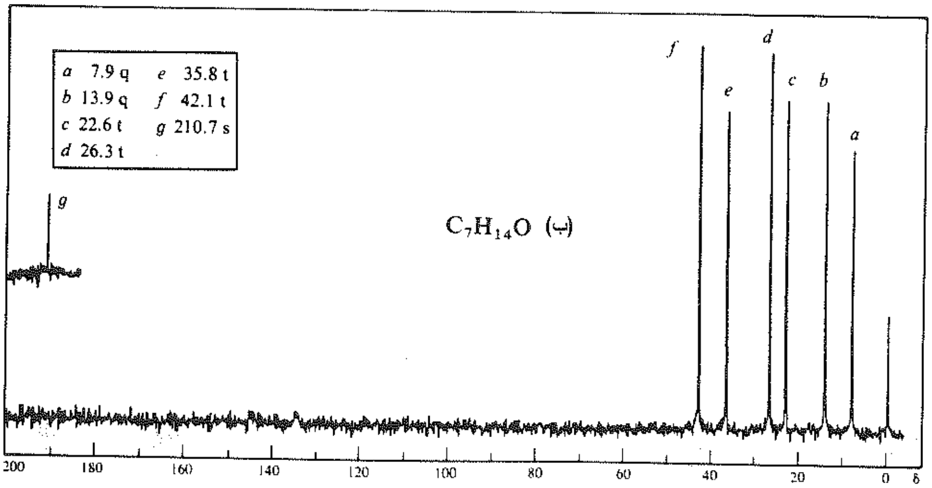




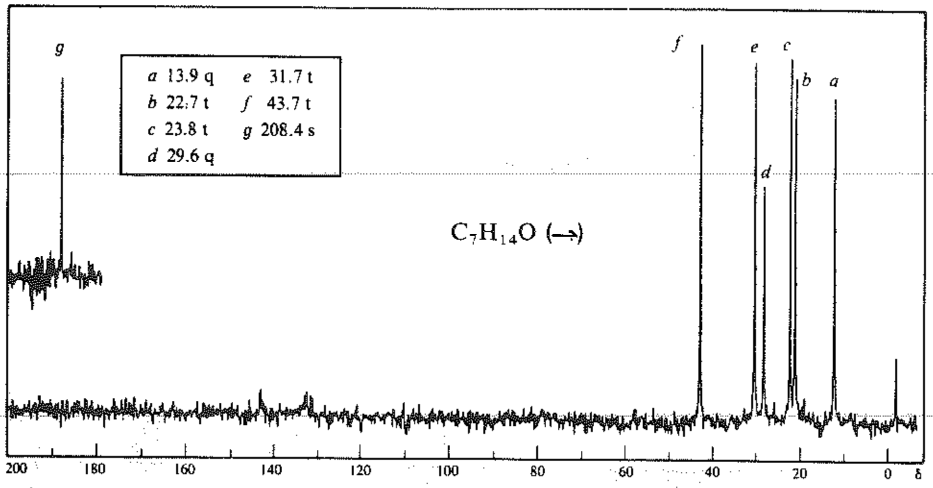
الشكل 4.18 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 30



Sadtler 1667C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).

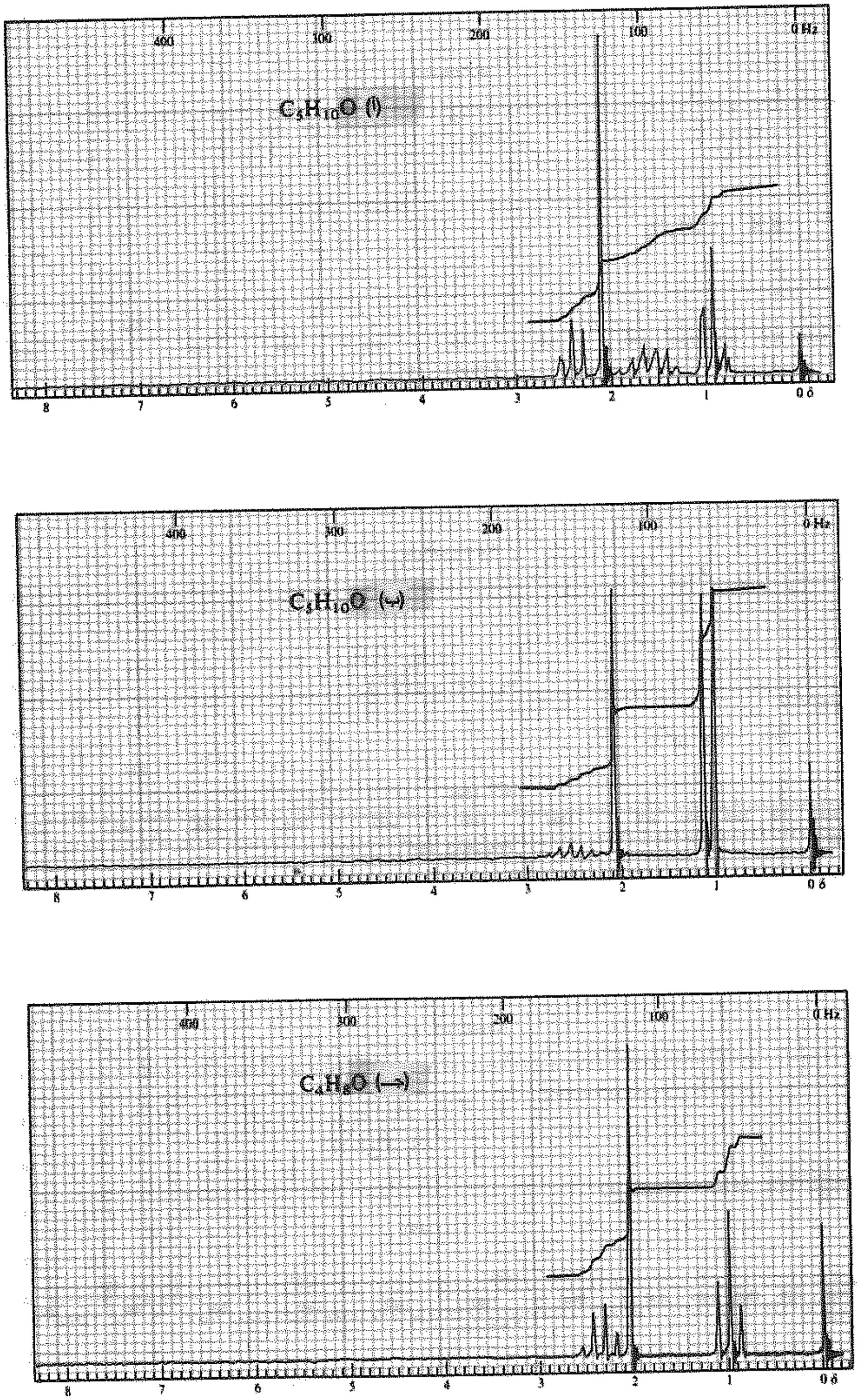


Sadtler 470C © Sadtler Research Labortories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

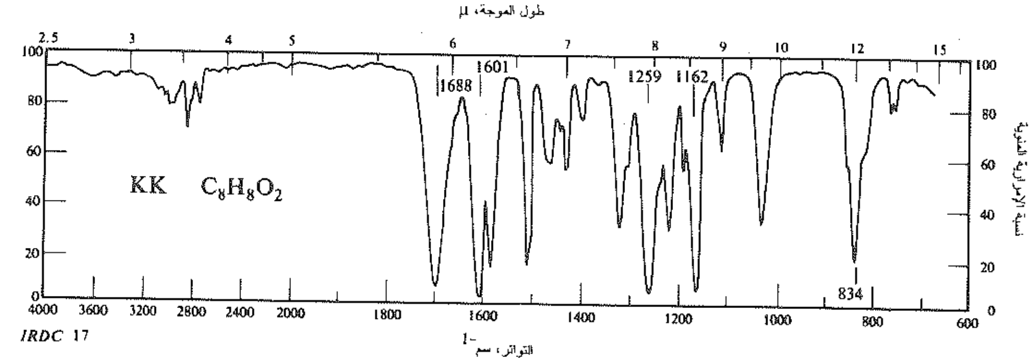


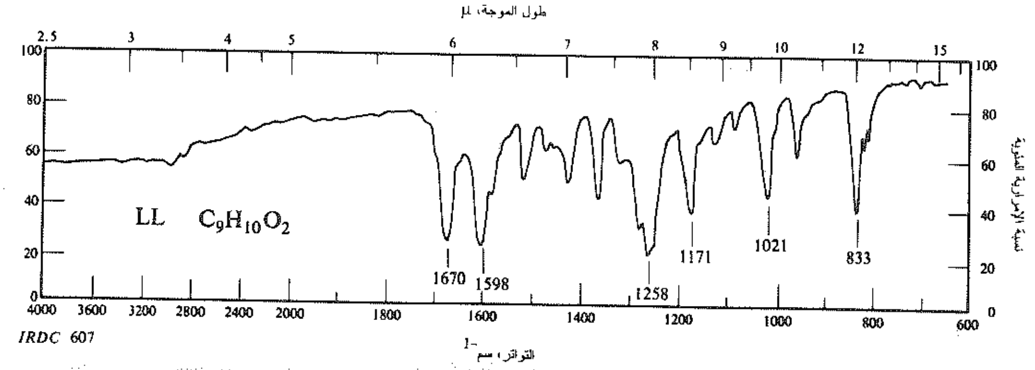
Sadtler 420C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

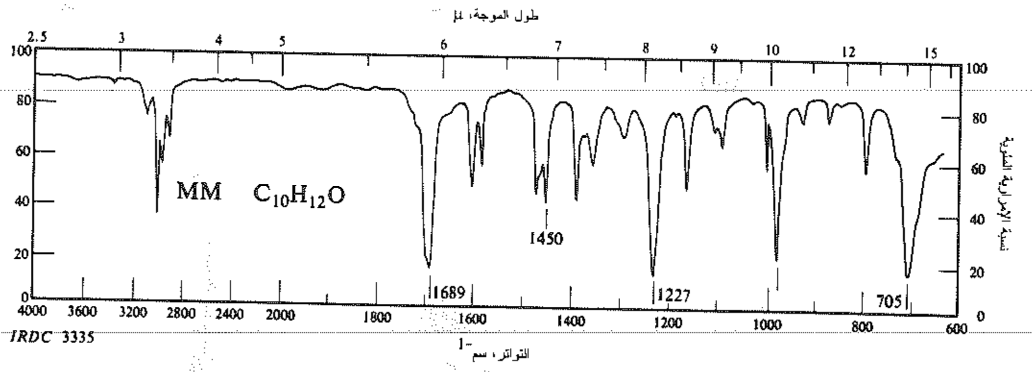
الشكل 5.18 : أطياف CMR للمسألة 31



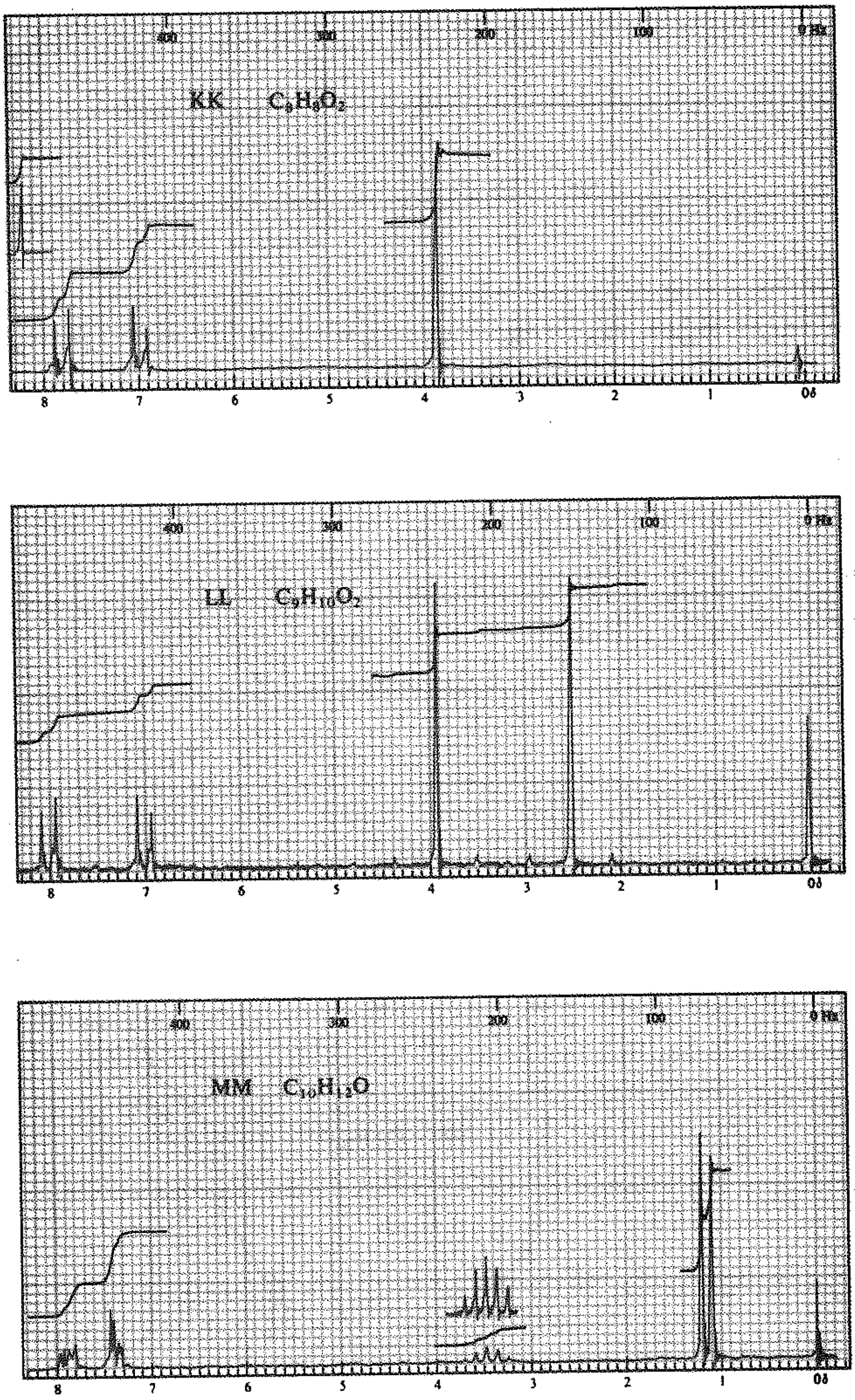
الشكل 6.18 : أطياف NMR البروتوني للمسألة 32



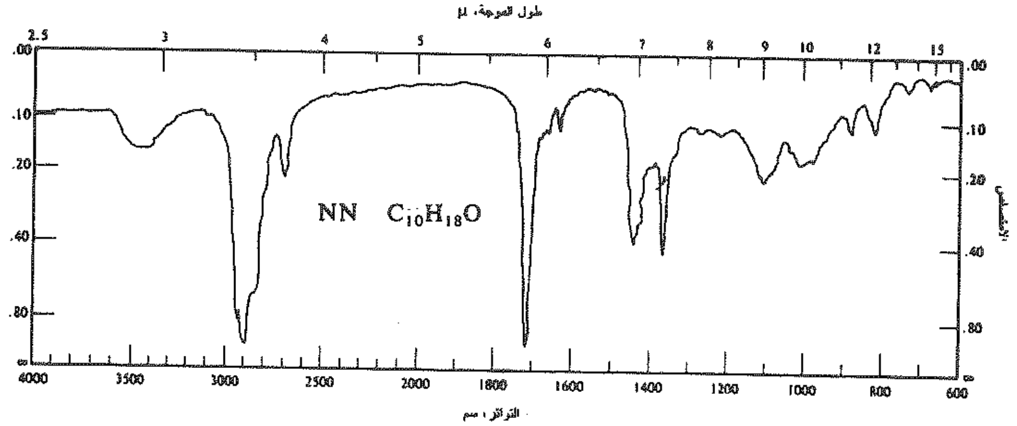




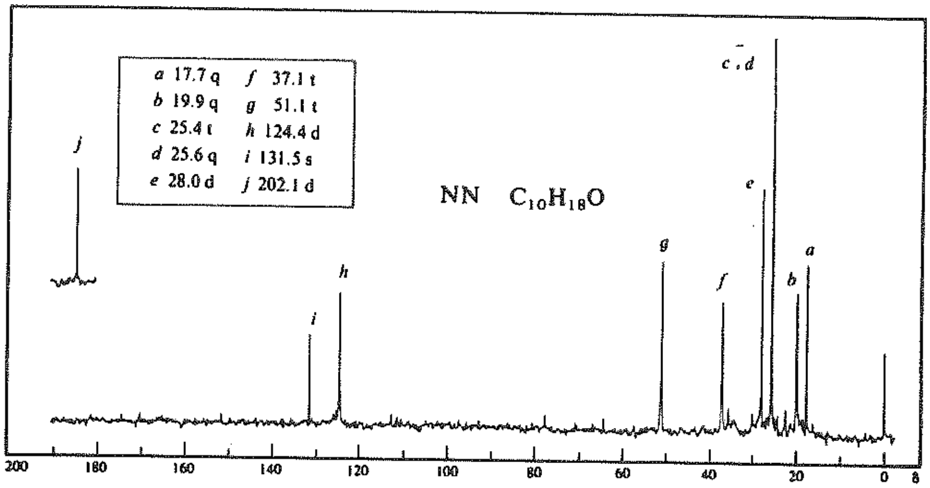
الشكل 7.18 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 33



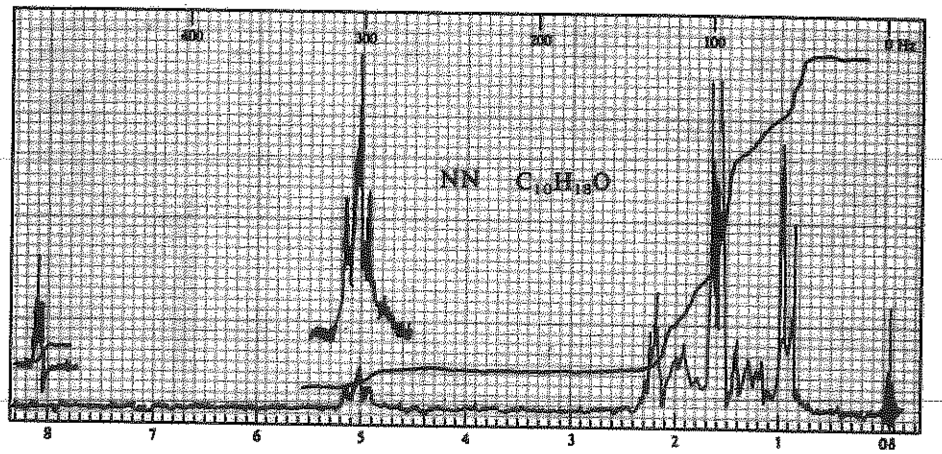
الشكل 8.18 : أطياف NMR البروتوني للمسألة 33



Sadtler 15514K © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1969).

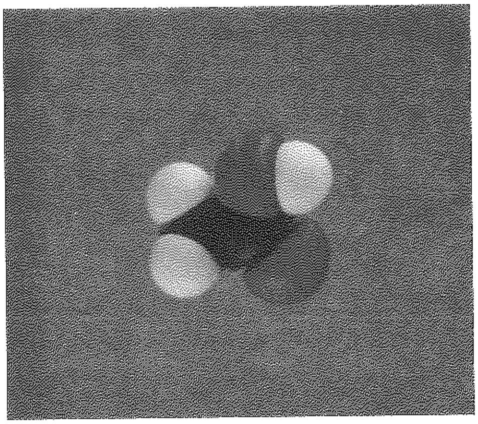


Sadtler 2918C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



Sadtler 10936M © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1971).

الشكل 9.18 : أطياف تحت الأحمر، CMR، وNMR البروتوني للمسألة 34

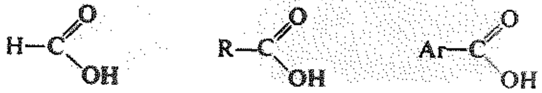


19

الحموض الكربوكسيلية Carboxylic Acids

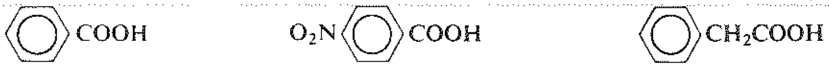
1.19 البنية Structure

تعد الحموض الكربوكسيلية إلى حد بعيد، الأكثر أهمية، من بين المركبات العضوية التي تظهر حموضة ملحوظة.



وتحتوي هذه المركبات على زمرة كربوكسيلية مرتبطة إلى هيدروجين (HCOOH)، أو زمرة ألكيل (RCOOH)، أو زمرة أريل (ArCOOH) (انظر الشكل 1.19) نورد على سبيل المثال:

$HCOOH$	CH_3COOH	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
حمض الفورميك	حمض الأسيتيك	حمض اللوريك	حمض الأوليك
حمض الميتانويك	حمض الإيتانويك	حمض دوديكانويك	حمض مقرون-9-الأوكتاديكانويك

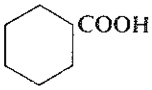


حمض البنزويك　　حمض بارا نترو البنزويك　　حمض الفنيل أسيتيك

$CH_3—CH(Br)—COOH$

حمض α-برومو البروبيونيك

حمض 2-برومو البروبانويك



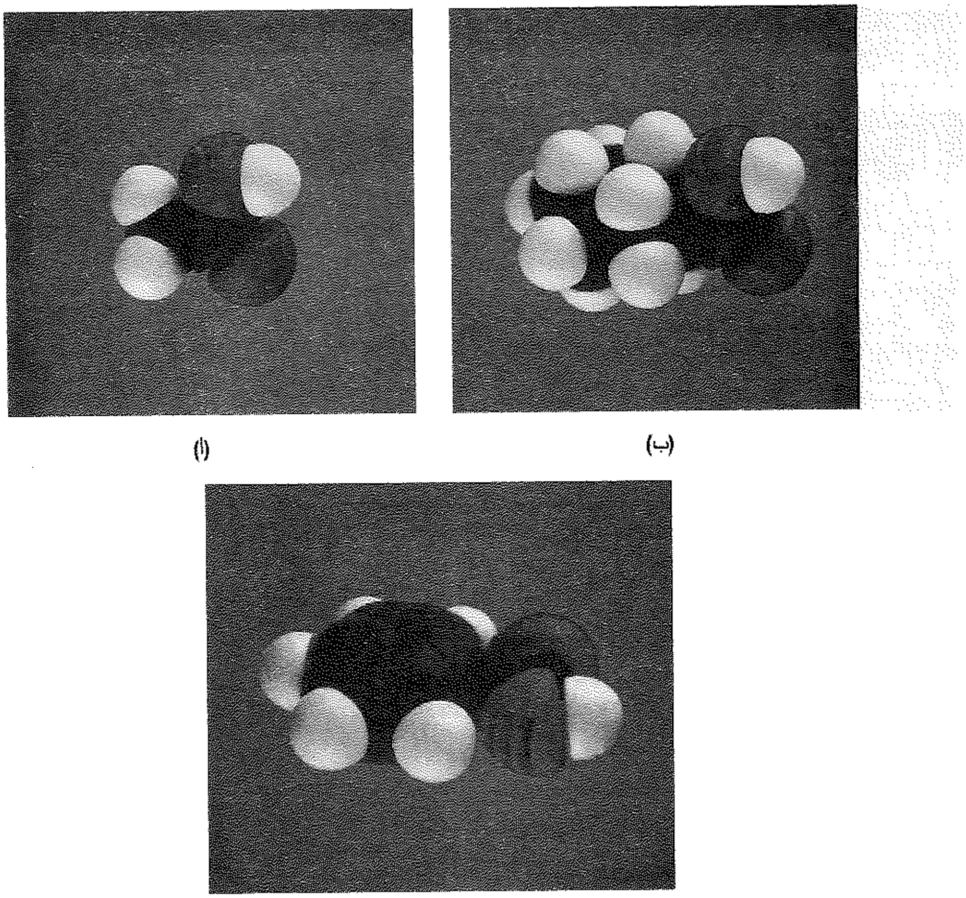
حمض حلقي الهكسان كربوكسيليك

$CH_2{=}CHCOOH$

حمض الأكريليك

حمض البروبانويك

وتكون خواص الزمرة الكربوكسيلية هي نفسها، بشكل أساسي، سواء كانت هذه الزمرة أليفاتية أم عطرية، مشبعة أم غير مشبعة، مستبدلة أم غير مستبدلة.



(أ) (ب) (جـ)

الشكل 1.19 : نماذج بعض الحموض الكربوكسيلية: (أ) حمض الأسيتيك CH_3COOH، **(ب) حمض حلقي الهكسان الكربوكسيلي** *cyclo*-$C_6H_{11}COOH$، **(جـ) حمض البنزويك** C_6H_5COOH.

2.19 التسمية Nomenclature

لقد عرفت الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية منذ زمن طويل، فهي لذلك تمتلك أسماء شائعة تشير إلى مصادرها أكثر مما تشير إلى بنيتها الكيميائية. وترى في الجدول 1.19 الأسماء الشائعة لمعظم الحموض الهامة. فحمض الفورميك، على سبيل المثال، هو سبب اللسعة التي نشعر بها عند عضة نملة (في اللاتيني فورميكا تعني نملة). وحمض البوتيريك يعطي الزبدة الفاسدة رائحتها المميزة (في اللاتيني: بوتيروم تعني زبدة)؛ وحموض الكابرويك والكابريليك والكابريك توجد جميعها في دهن الماعز (في اللاتيني: كابر تعني ماعز).

تسمى الحموض المتفرعة السلسلة والحموض المستبدلة بوصفها مشتقات للحموض المستقيمة السلسلة. وتستخدم الأحرف اليونانية، α – β – γ – δ –... الخ، للإشارة إلى مواضع الارتباط و الكربون –α هو الكربون الذي يحمل الزمرة الكربوكسيلية.

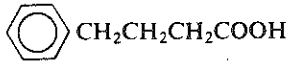
$$\overset{\delta}{C}-\overset{\gamma}{C}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-COOH$$

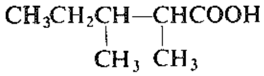
تستخدم في الأسماء الشائعة

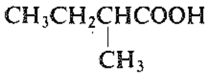
الجدول **1.19** : **الحموض الكربوكسيلية**

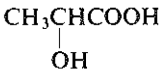
الاسم	الصيغة	ن.ا °س	ن.غ °س	الذوبانية غ/100 غ H_2O
الفورميك	HCOOH	8	100.5	∞
الأسيتيك	CH_3COOH	16.6	118	∞
البروبيونيك	CH_3CH_2COOH	22−	141	∞
البوتيريك	$CH_3(CH_2)_2COOH$	6−	164	∞
الفاليريك	$CH_3(CH_2)_3COOH$	34−	187	3.7
الكابرويك	$CH_3(CH_2)_4COOH$	3−	205	1.0
الكابريليك	$CH_3(CH_2)_6COOH$	16	239	0.7
الكابريك	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31	269	0.2
اللوريك	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44	^{100}225	لا ينحل
الميريستيك	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54	^{100}251	لا ينحل
البالميتيك	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63	^{100}269	لا ينحل
الستيريك	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	70	^{100}287	لا ينحل
الأوليك	مقرون−9−الأوكتاديكانويك	16	^{10}223	لا ينحل
اللينوليك	مقرون،مقرون−9،12−الأوكتاديكادينويك	5−	^{16}230	لا ينحل
اللينولينيك	مقرون،مقرون،مقرون−9،12،15−الأوكتاديكاترينويك	11−	^{17}232	لا ينحل
حلقي الهكسان كاربوكسيليك	*cyclo*−$C_6H_{11}COOH$	31	233	0.20
الفنيل أسيتيك	$C_6H_5CH_2COOH$	77	266	1.66
البنزويك	C_6H_5COOH	122	250	0.34
أورتو التوليك	*o*−$CH_3C_6H_4COOH$	106	259	0.12
ميتا التوليك	*m*−$CH_3C_6H_4COOH$	112	263	0.10
بارا التوليك	*p*−$CH_3C_6H_4COOH$	180	275	0.03
أورتو كلورو البنزويك	*o*−ClC_6H_4COOH	141		0.22
ميتا كلورو البنزويك	*m*−ClC_6H_4COOH	154		0.04
بارا كلورو البنزويك	*p*−ClC_6H_4COOH	242		0.009
أورتو برومو البنزويك	*o*−BrC_6H_4COOH	148		0.18
ميتا برومو البنزويك	*m*−BrC_6H_4COOH	156		0.04
بارا برومو البنزويك	*p*−BrC_6H_4COOH	254		0.006
أورتو نترو البنزويك	*o*−$O_2NC_6H_4COOH$	147		0.75
ميتا نترو البنزويك	*m*−$O_2NC_6H_4COOH$	141		0.34
بارا نترو البنزويك	*p*−$O_2NC_6H_4COOH$	242		0.03
الفتاليك	*o*−$C_6H_4(COOH)_2$	231		0.70
الإيزوفتاليك	*m*−$C_6H_4(COOH)_2$	348		0.01
التيريفتاليك	*p*−$C_6H_4(COOH)_2$	300 يتصعد		0.002
الساليسيليك	*o*−HOC_6H_4COOH	159		0.22
بارا هيدروكسي البنزويك	*p*−HOC_6H_4COOH	213		0.65
الأنترانيليك	*o*−$H_2NC_6H_4COOH$	146		0.52
ميتا أمينو البنزويك	*m*−$H_2NC_6H_4COOH$	179		0.77
بارا أمينو البنزويك	*p*−$H_2NC_6H_4COOH$	187		0.3
أورتو ميتوكسي البنزويك	*o*−$CH_3OC_6H_4COOH$	101		0.5
ميتا ميتوكسي البنزويك	*m*−$CH_3OC_6H_4COOH$	110		منحل بالساخن
بارا ميتوكسي البنزويك (الأنيسيك)	*p*−$CH_3OC_6H_4COOH$	184		0.04

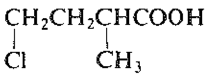
نذكر على سبيل المثال:


حمض γ-فنيل البوتيريك


حمض α،β-ثنائي متيل الفاليريك

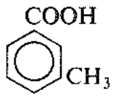

حمض α-متيل البوتيريك

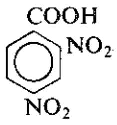

حمض α-هيدروكسي البروبيونيك
حمض اللاكتيك

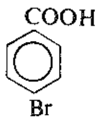

حمض γ-كلورو-α-متيل البروبيونيك

يؤخذ، عموماً الحمض الأطول سلسلة كربونية على أنه الحمض الوالد، علماً أن بعض المركبات تسمى بوصفها مشتقات حمض الأسيتيك.

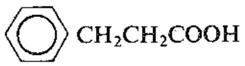
وتسمى الحموض العطرية، ArCOOH، عادة بوصفها مشتقات الحمض الوالد، حمض البنزويك C_6H_5COOH. وتعطى حموض متيل البنزويك اسماً خاصاً هو حموض التولويك.

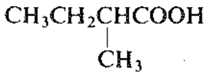

حمض ميتا التولويك


حمض 4،2-ثنائي نترو البنزويك


حمض بارا برومو البنزويك

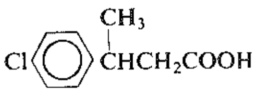
تتبع أسماء الـ IUPAC النمط العادي. تعد السلسلة الأطول الحاملة للزمرة الكربوكسيلية البنية الوالدة. وتسمى بإضافة -ويك إلى الألكان الموافق مسبوقاً بكلمة «حمض».
نذكر على سبيل المثال:


حمض 3-فنيل البروبانويك


حمض 2-متيل البوتانويك

$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$
حمض البنتانويك

$CH_3CH{=}CHCOOH$
حمض 2-البوتنويك


حمض
3-(بارا كلورو فنيل) البوتانويك

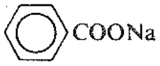
يشار إلى موضع المتبادل برقم، كما هي العادة. وينبغي أن نلاحظ أن كربون الكربوكسيل يعد دائماً C-1 ومن ثم فإن C-2 يقابل α في الأسماء الشائعة وC-3 يقابل β وهكذا. (تنبيه: لا تخلط الأحرف اليونانية بأسماء الـ IUPAC ولا الأرقام العربية بالأسماء الشائعة).

$$\overset{5}{C}-\overset{4}{C}-\overset{3}{C}-\overset{2}{C}-\overset{1}{C}OOH$$ تستعمل في تسميات الـ IUPAC

يسمى ملح الحمض الكربوكسيلي بإلغاء كلمة حمض واستبدال النهاية ـات بالنهاية ـويك، مع إضافة اسم الكاتيون (الصوديوم، البوتاسيوم، الأمونيوم،... إلخ). نذكر على سبيل المثال:

$HCOONH_4$
فورمات الأمونيوم

$(CH_3COO)_2Ca$
أسيتات الكالسيوم


بنزوات الصوديوم

$$\underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-COOK$$

α،β-ثنائي برومو بروبيونات البوتاسيوم
3،2-ثنائي برومو بروبيونات البوتاسيوم

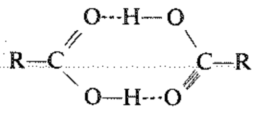
3.19 الخواص الفيزيائية Physical properties

تكون جزيئات الحمض الكربوكسيلي، كما يمكن أن نتوقع، قطبية مثل جزيئات الكحول وتستطيع أن تشكل روابط هيدروجينية بعضها مع بعض أو مع جزيئات أنواع أخرى. لذلك فالحموض الأليفاتية تظهر تشابهاً كبيراً في سلوك الذوبان بالكحولات:

فالأربعة الأولى منها تكون قابلة للامتزاج مع الماء، ويكون الحمض الخماسي الكربون ذواباً جزئياً بينما تكون الحموض الأعلى غير ذوابة، عملياً. وتنشأ الذوبانية في الماء، يقيناً، من الربط الهيدروجيني بين الحمض الكربوكسيلي والماء. يحتوي أبسط حمض عطري، حمض البنزويك، على العديد من ذرات الكربون ومع ذلك فهو يظهر ذوبانية محسوسة في الماء.

وتكون الحموض الكربوكسيلية ذوابة في مذيبات أقل قطبية مثل الإيتر والكحول والبنزين، الخ...

نستطيع أن نرى من الجدول 1.19 أن الحموض الكربوكسيلية بوصفها صنفاً من المركبات، تكون نقطة غليانها أعلى من الكحولات. فعلى سبيل المثال يغلي حمض البروبيونيك (ن.غ 141°س) أعلى بأكثر من 20°س من الكحول ذي الوزن الجزيئي القابل للمقارنة معه، كحول نظامي البوتيل (ن.غ 118°س). وتعزى نقاط الغليان العالية هذه إلى حقيقة أن زوجين من جزيئات الحمض الكربوكسيلي يكونان متماسكين بعضيهما ببعض ليس برابطة هيدروجينية واحدة بل برابطتين:



مسألة 1.19 يشغل، عند الدرجة 110°س والضغط 454 ملم، 0.11غ من حمض الأسيتيك 63.7 مل؛ وعند الدرجة 156°س والضغط 458 ملم يشغل 0.081غ منه 66.4 مل. احسب الوزن الجزيئي لحمض الأسيتيك في الطور البخاري عند كل درجة. كيف تفسر هذه النتائج ؟

تتراوح روائح الحموض الأليفاتية المنخفضة من الروائح الحادة المخرشة لحمضي الفورميك والأسيتيك إلى الروائح غير المستحبة المميزة لحموض البوتيريك والفاليريك والكابرويك؛ وتمتلك الحموض الأعلى رائحة خفيفة بسبب تطايريتها المنخفضة.

4.19 أملاح الحموض الكربوكسيلية Salts of carboxylic acids

على الرغم من أن الحموض الكربوكسيلية أضعف كثيراً من الحموض المعدنية (الكبريت والهيدروكلوريك والنيتريك) فإنها أقوى حموضة بكثير من الحموض العضوية الضعيفة (الكحولات والأسيتيلين) التي درسناها من قبل، هناك حمض أقوى من الماء. لذلك تحول الهيدروكسيدات المائية الحموض الكربوكسيلية بسهولة إلى أملاحها؛ وتحول الحموض المعدنية المائية بسهولة الأملاح ثانية إلى الحموض الكربوكسيلية. وبما أننا لا نستطيع فعل إلا القليل بالحموض الكربوكسيلية من غير الأخذ بالحسبان هذا التحول إلى أملاحها ومنها، فإنه يجدر بنا تفحص خواص هذه الأملاح.

$$\underset{\text{حمض}}{RCOOH} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{ملح}}{RCOO^-}$$

تكون أملاح الحموض الكربوكسيلية ـ مثل جميع الأملاح ـ مركبات صلبة بلورية وغير طيارة. متكونة من أيونات موجبة وأخرى سالبة؛ وتكون خواصها هي ما نتوقعه من مثل هذه البنى. ولا يمكن التغلب على القوى الكهربائية الساكنة القوية إلا بالتسخين إلى درجة حرارة عالية أو بمذيب قطبي جداً. وتكون درجة الحرارة اللازمة للانصهار عالية جداً حيث تنكسر الروابط كربون ــ كربون، قبل الوصول إليها ويتفكك الجزيء، على وجه العموم، قرب 300 - 400°س.

تكون أملاح المعادن القلوية (الصوديوم أو البوتاسيوم أو الأمونيوم) للحموض الكربوكسيلية ذوابة في الماء ولكنها غير ذوابة في المذيبات اللاقطبية؛ كما تكون معظم أملاح المعادن الثقيلة (الحديد أو الفضة أو النحاس... الخ) غير ذوابة في الماء.

وهكذا نرى أنه، فيما عدا الحموض التي فيها أربع ذرات كربونية أو أقل والتي تكون ذوابة في الماء وفي المذيبات العضوية، تظهر الحموض الكربوكسيلية وأملاح المعادن القلوية لها تعاكساً تاماً في سلوك الذوبان. وبسبب التحول السهل بين الحموض وأملاحها فإن هذا الاختلاف في سلوك الذوبان يمكن استخدامه بطريقتين مهمتين: لتحديد الهوية ومن أجل الفصل.

المركب العضوي غير الذواب في الماء والذي ينحل في هيدروكسيد الصوديوم المائي الممدد والبارد ينبغي أن يكون إما حمضاً كربوكسيلياً أو واحداً من الأنواع الأخرى القليلة من المركبات العضوية الأكثر حموضة من الماء؛ ويمكن أن نبين هل المركب فعلاً حمضاً كربوكسيلياً أم لا بطرائق أخرى.

$$\underset{\substack{\text{حمض أقوى} \\ \text{غير قابل للانحلال في } H_2O}}{RCOOH} + NaOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{قابل للانحلال} \\ \text{في } H_2O}}{RCOONa} + \underset{\text{حمض أضعف}}{H_2O}$$

فبدلاً من هيدروكسيد الصوديوم نستطيع استخدام بيكربونات الصوديوم؛ حتى لو كان المجهول ذواباً في الماء فإن حموضته تظهر من انطلاق فقاعات CO_2.

$$\underset{\text{غير قابل للانحلال في } H_2O}{RCOOH} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{قابل للانحلال في } H_2O}{RCOONa} + H_2O + CO_2\uparrow$$

نستطيع فصل حمض كربوكسيلي من المركبات غير الحمضية بالاعتماد على ميزة ذوبانه وعدم ذوبانه في أساس مائي؛ وعندما ينجز الفصل يمكننا إعادة توليد الحمض وذلك بتحميض المحلول المائي. وإذا كنا نتعامل مع مواد صلبة، فإننا ببساطة نحرك المزيج مع الأساس المائي ثم نرشح المحلول من المواد غير الحمضية؛ وتؤدي إضافة حمض معدني للرشاحة إلى ترسب الحمض الكربوكسيلي الذي يمكن أن يجمع بالترشيح. وإذا كنا نتعامل مع سوائل فإننا نخض المزيج مع أساس مائي في قمع فصل ونفصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية غير الذوابة؛ وتحرر إضافة حمض إلى الطبقة المائية ثانية الحمض الكربوكسيلي الذي يمكن عندئذ فصله من الماء.

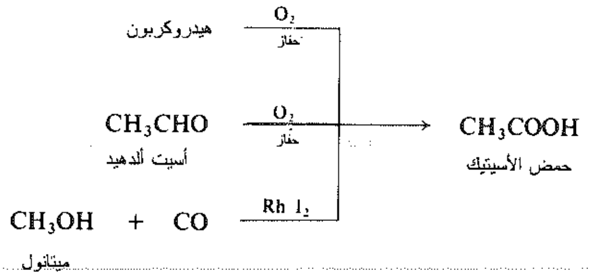
ولإتمام الفصل وسهولة التعامل نضيف، في أغلب الأحيان، مذيباً غير ذواب في الماء مثل الإيتر إلى المزيج الحمضي. فالحمض الكربوكسيلي يستخلص من الماء بوساطة الإيتر الذي يكون أكثر ذوباناً فيه؛ ويزاح الإيتر الطيار بسهولة بالتقطير من الحمض الأعلى غلياناً مقارنة مع الإيتر.

فعلى سبيل المثال يمكن أن يكون الألدهيد المحضر بأكسدة الكحول الأولي (الفقرة 15.6) ملوثاً كثيراً بالحمض الكربوكسيلي ويمكن ببساطة غسل هذا الحمض بأساس مائي ممدد.

كما أن الحمض الكربوكسيلي المحضر بأكسدة ألكيل بنزين (الفقرة 11.16) يمكن أن يكون ملوثاً كثيراً بالمادة الأولية غير المتفاعلة؛ ويمكن أن يذاب الحمض الكربوكسيلي في أساس مائي ويفصل عن الهيدروكربون غير الذواب ويعاد توليده بإضافة حمض معدني.

5.19 المصدر الصناعي Industrial source

يحضر حمض الأسيتيك، الأكثر أهمية من جميع الحموض الكربوكسيلية منذ زمن بعيد، بشكل رئيس بالأكسدة الهوائية الحفزية لمختلف الهيدروكربونات أو من الأسيت ألدهيد. وثمة طريقة جديدة تتضمن التفاعل بين الميتانول وأحادي أكسيد الكربون بوجود حفاز يود ـ روديوم.

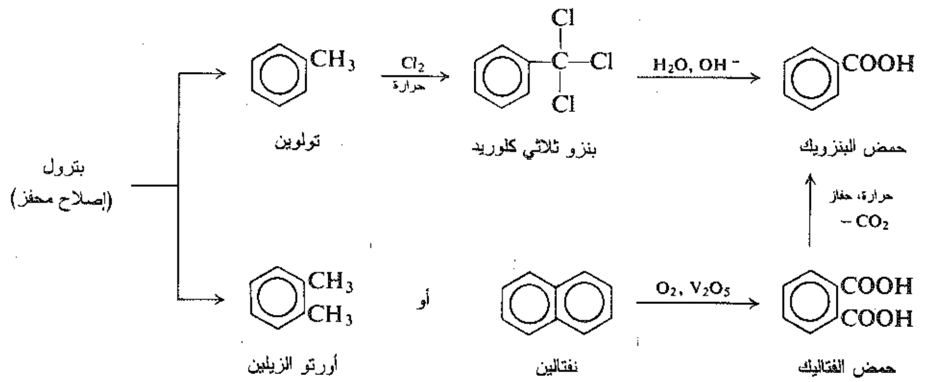


وتنتج كميات ضخمة أيضاً من حمض الأسيتيك على شكل محلول ممدد يعرف بالخل vinegar. وهنا أيضاً يحضر حمض الأسيتيك بالأكسدة الهوائية؛ والمركب الذي يتأكسد هو الكحول الإتيلي والحفاز هو أنزيمات بكتيرية (أسيتو بكتير acetobacter).

إن المصادر الأكثر أهمية للحموض الكربوكسيلية الأليفاتية هي الدهون الحيوانية والنباتية (الفقرات 3.33 – 5.33). ويمكن من الدهون الحصول، وبنقاوة تتجاوز 90%، على حموض كربوكسيلية مستقيمة السلسلة ذات رقم كربوني يتروح ما بين ست إلى ثماني عشرة ذرة كربونية. ويمكن تحويل هذه الحموض إلى الكحولات الموافقة (الفقرة 18.19)، التي يمكن عندئذ استخدامها في الطرائق التي درسناها سابقاً (الفقرة 17.18) لصنع عدد كبير من المركبات الأخرى التي تحتوي على وحدات سلسلة مستقيمة طويلة.

تحضر الحموض الكربوكسيلية العطرية الأكثر أهمية، حمض البنزويك وحمض الفتاليك، على نطاق صناعي بتفاعل شرحناه سابقاً: أكسدة بنزينات الألكيل (الفقرة 11.16). ويستحصل التولوين والزيلينات اللازمة بسهولة من البترول بالإصلاح الحفزي للهيدروكربونات الأليفاتية (الفقرة 5.16). كما تعزل كميات أقل كثيراً مباشرة من قطران الفحم.

وثمة سلف آخر لحمض الفتاليك (المماكب أورتو) هو الهيدروكربون العطري، النفتالين، الذي يوجد أيضاً في قطران الفحم. وتستخدم عوامل أكسدة رخيصة مثل الكلور أو حتى الهواء (بوجود حفاز).



> **مسألة 2.19** تتفاعل الحموض الكربوكسيلية (أو الإسترات) مع 1–ألكنات بوجود البيروكسيدات وتعطي حموضاً أكثر تعقيداً. نذكر على سبيل المثال:
>
> $$n\text{-}C_4H_9CH{=}CH_2 + CH_3CH_2CH_2COOH \longrightarrow n\text{-}C_4H_9CH_2CH_2\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}HCOOH$$
>
> 1–الهكسن — حمض نظامي البوتيريك — حمض 2–إتيل الأوكتانويك (المردود 70%)
>
> (أ) اكتب جميع خطوات آلية مقبولة لهذا التفاعل. (إرشاد: انظر الفقرة 23.9) تنبأ بمنتجات تفاعلات مماثلة بين: (ب) 1–الأوكتن وحمض البروبيونيك؛ (جـ) 1–الديكن وحمض إيزو البوتيريك؛ (د) 1–الأوكتن ومالونات الإتيل $CH_2(COOC_2H_5)_2$.
>
> **مسألة 3.19** (أ) يحول أحادي أكسيد الكربون محلول حمض الكبريت لكل من المركبات التالية: 2–متيل–2–البوتن، كحول ثالثي البنتيل، كحول نيو البنتيل إلى حمض 2،2–ثنائي متيل البوتانويك. اقترح آلية مقبولة لهذه الطريقة في اصطناع الحموض الكربوكسيلية. (ب) يعطي كحول نظامي البوتيل وكحول ثانوي البوتيل المنتج نفسه. ماذا تتوقع أن يكون هذا المنتج؟

6.19 التحضير Preparation

تكون الحموض الأليفاتية المستقيمة السلسلة حتى C_6 وتلك التي لها عدد كربون يصل حتى C_{18} متوافرة تجارياً كما هي حال الحموض العطرية البسيطة. ويمكن تحضير الحموض الكربوكسيلية الأخرى بالطرائق المسطرة فيما يلي:

1. أكسدة الكحولات الأولية. نوقشت في الفقرة 15.6.

$$R\text{–}CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} R\text{–}COOH$$

أمثلة:

$$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$$

2-متيل-1-البوتانول — حمض 2-متيل البوتانويك

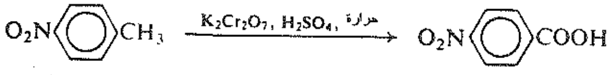
$$CH_3CH(CH_3)CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH(CH_3)COOH$$

كحول إيزو البوتيل — حمض إيزو البوتيريك

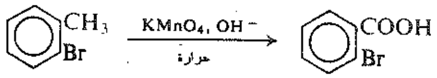
2. أكسدة ألكيلات البنزين. نوقشت في الفقرة 11.16.

$$Ar\text{–}R \xrightarrow{KMnO_4 \text{ أو } K_2Cr_2O_7} Ar\text{–}COOH$$

أمثلة:



بارا نترو التولوين — حمض بارا نترو البنزويك



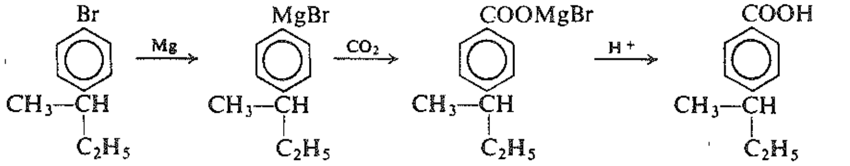
أورتو برومو التولوين — حمض أورتو برومو البنزويك

3. كربنة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرة 7.19.

$$R\text{–}X \xrightarrow{Mg} R\text{–}MgX \xrightarrow{CO_2} R\text{–}COOMgX \xrightarrow{H^+} R\text{–}COOH$$

(أو Ar–X) — (أو Ar–COOH)

أمثلة:



بارا برومو ثانوي بوتيل البنزين — حمض بارا ثانوي بوتيل البنزويك

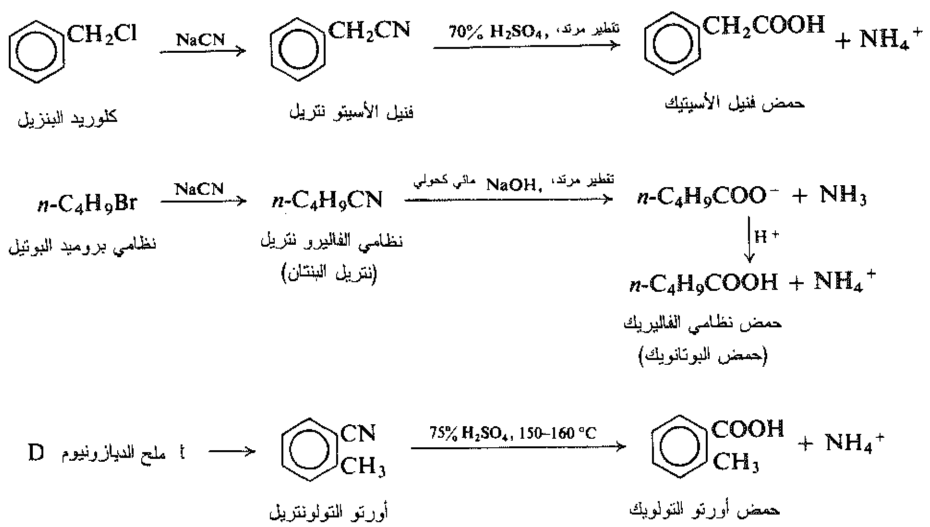
$$C_2H_5\text{–}C(CH_3)_2\text{–}Cl \xrightarrow{Mg} C_2H_5\text{–}C(CH_3)_2\text{–}MgCl \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H^+} C_2H_5\text{–}C(CH_3)_2\text{–}COOH$$

كلوريد ثالثي البنتيل — حمض إتيل ثنائي متيل الأسيتيك (حمض 2،2-ثنائي متيل البوتانويك)

4. حلمهة النتريلات. نوقشت في الفقرة 8.19.

$$\begin{matrix} R-C\equiv N \\ \text{أو} \\ Ar-C\equiv N \end{matrix} + H_2O \xrightarrow{\text{حمض أو أساس}} \begin{matrix} R-COOH \\ \text{أو} \\ Ar-COOH \end{matrix} + NH_3$$

أمثلة:



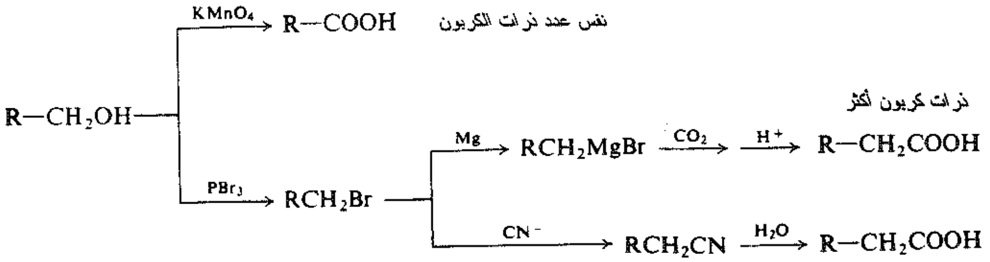
5. اصطناع إستر مالونيك. نوقشت في الفقرة 2.25.

6. طرائق خاصة لحموض الفينوليك. نوقشت في الفقرة 12.24.

إن جميع الطرائق المدونة أعلاه مهمة؛ واختيارنا للطريقة يكون محكوماً بتوافر المواد الأولية.

والأكسدة هي الطريقة الأكثر مباشرة وتستخدم، عموماً، عندما يكون ذلك ممكناً. وقد اصطنعت بهذه الطريقة بعض الحموض الأليفاتية الأخفض من الكحولات المتاحة وكذلك اصطنعت بها الحموض العطرية المستبدلة من التولوينات المستبدلة.

يمتاز اصطناع غرينيار واصطناع النتريل بميزة خاصة هي زيادة طول السلسلة الكربونية وهما بالتالي يوسعان مجال المواد المتاحة. ففي السلاسل الأليفاتية تحضر كواشف غرينيار والنتريلات من الهاليدات التي تحضر بدورها عادة من الكحولات. لذلك فإن هذه الاصطناعات تعد اصطناعاً للحموض من الكحولات التي تحتوي على ذرة كربون أقل.



مسألة 4.19 ما هو الحمض الكربوكسيلي الذي يمكن تحضيره من بارا برومو التولوين: (أ) بالأكسدة المباشرة؟ (ب) بالكلورة الجذرية الحرة المتبوعة باصطناع النتريل؟

لا يمكن تحضير النتريلات العطرية، عموماً، من هاليدات الأريل غير الفعالة (الفقرة 5.26). وبدلاً من ذلك فإنها تحضر من أملاح الديازونيوم بتفاعل سنناقشه لاحقاً (الفقرة 14.23). وتحضر أملاح الديازونيوم في الأمينات العطرية التي تحضر بدورها من مركبات النترو. وهكذا فإن الزمرة الكربوكسيلية تشغل في نهاية المطاف الموضع في الحلقة الذي أدخلت إليه النترو في الأصل بالنترتة المباشرة (الفقرة 8.15).

$$\text{Ar–H} \longrightarrow \text{Ar–NO}_2 \longrightarrow \text{Ar–NH}_2 \longrightarrow \text{Ar–N}_2^+ \longrightarrow \text{Ar–C≡N} \longrightarrow \text{Ar–COOH}$$

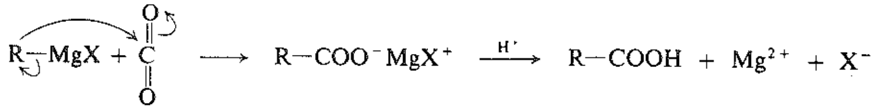
مركب نترو — أمين — أيون الديازونيوم — نتريل — حمض

ولتحضير الحموض المعقدة فعلاً تستخدم الطريقة الأكثر براعة وهي اصطناع إستر المالونيك (الفقرة 2.25).

7.19 اصطناع غرينيار Grignard synthesis

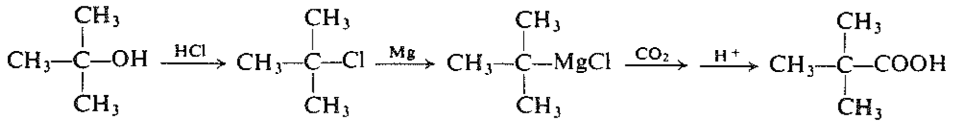
يجري اصطناع غرينيار للحموض الكربوكسيلية بقرقرة غاز CO_2 في المحلول الإيتري لكاشف غرينيار أو بصب كاشف غرينيار على الجليد الجاف المجروش (CO_2 الصلب)؛ وفي هذه الطريقة الأخيرة لا يكون الجليد الجاف كاشفاً فقط بل عميل تبريد أيضاً.

ينضم كاشف غرينيار إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ أكسجين تماماً كما في التفاعل مع الألدهيدات والكيتونات (الفقرة 14.18). ويكون المنتج ملح المغنزيوم للحمض الكربوكسيلي الذي يحرر منه الحمض الحر بمعالجته بحمض معدني.

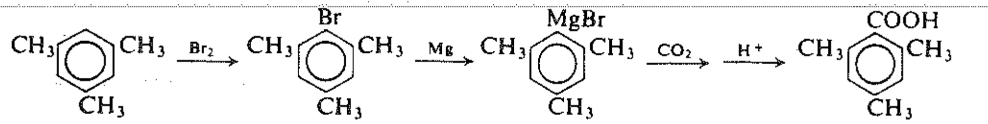


يمكن أن يحضر كاشف غرينيار من الهاليدات الأولية أو الثانوية أو الثالثية أو العطرية؛ وتكون هذه الطريقة معاقة فقط عند وجود زمر أخرى فعالة في الجزيء (الفقرة 18.18).

وتوضح الاصطناعات التالية تطبيق هذه الطريقة:



كحول ثالثي البوتيل — كلوريد ثالثي البوتيل — حمض ثلاثي متيل الأسيتيك



المسيتيلين — برومو المسيتيلين — حمض الميسيتويك (حمض 2،4،6-ثلاثي متيل البنزويك)

8.19 اصطناع نتريل Nitrile synthesis

يمكن أن تحضر النتريلات الأليفاتية بمعالجة هاليدات الألكيل بسيانيد الصوديوم في مذيب يمكن أن يذيب كلا المتفاعلين؛ ففي ثنائي متيل سلفوكسيد يكون التفاعل سريعاً وناشراً للحرارة في درجة حرارة الغرفة. يحلمه النتريل الناتج بعد ذلك إلى الحمض بغليه في محلول أساسي مائي أو حمضي مائي.

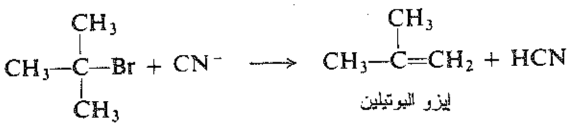
$$R{-}X + CN^- \longrightarrow R{-}C{\equiv}N + X^-$$

$$R{-}C{\equiv}N + H_2O \begin{cases} \xrightarrow{H^+} R{-}COOH + NH_4^+ \\ \xrightarrow{OH^-} R{-}COO^- + NH_3 \end{cases}$$

يتضمن تفاعل هاليد الألكيل مع أيون السيانيد استبدالاً نوكليوفيلياً (الفقرة 7.5). وحقيقة أن HCN حمض ضعيف تدلنا على أن أيون السيانيد أساس قوي؛ وكما يمكن أن نتوقع فإن هذا الأيون الأساسي القوي يمكن أن ينتزع أيون هيدروجين ومن ثم يسبب حذف إضافة إلى الاستبدال. وبالفعل فإنه في حالة الهاليدات الثالثية يكون الحذف هو التفاعل الرئيس؛ وحتى في حالة الهاليدات الثانوية فإن مردود منتج الاستبدال يكون ضعيفاً. ونجد هنا ثانية أن تفاعل الاستبدال النوكليوفيلي يكون ذا أهمية اصطناعية فقط عندما تستخدم الهاليدات الأولية.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + CN^- \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CN$$

بروميد نظامي البوتيل — فاليرو نتريل — هاليد أولي استبدال



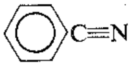
بروميد ثالثي البوتيل — إيزو البوتيلين — هاليد ثالثي حذف

لقد ذكرنا آنفاً أن النتريلات العطرية لا تصنع من هاليدات الأريل غير الفعالة بل من أملاح الديازونيوم (الفقرة 14.23).

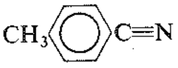
على الرغم من أن النتريلات تسمى في بعض الأحيان سيانيدات أو مركبات سيانو، فإنها تأخذ اسمها عموماً من الحموض التي تعطيها عند الحلمهة. فهي تسمى بإسقاط كلمة حمض والنهاية -يك من الاسم الشائع للحمض وإضافة نتريل-؛ وتحشر «و» من أجل عذوبة اللفظ بين الجذر والنهاية (مثلاً الأسيتونتريل acetonitrile). وفي نظام الـ IUPAC تسمى النتريلات بإضافة نتريل إلى اسم الهيدروكربون الوالد (مثلاً الإيتان نتريل). نذكر على سبيل المثال:

$CH_3C{\equiv}N$ أسيتو نتريل (نتريل الإيتان)

$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}N$ نظامي الفاليرو نتريل (نتريل البنتان)



بنزو نتريل



بارا التولونتريل

9.19 التفاعلات Reactions

يتحدد السلوك الكيميائي المميز للحموض الكربوكسيلية بزمرتها الوظيفية، الكربوكسيل، COOH-. وتتألف هذه الزمرة من زمرة كربونيلية (C=O) وزمرة هيدروكسيلية (OH-). وكما سنرى لاحقاً إنها الزمرة OH- التي تدخل في

كل تفاعل تقريباً ـ تفقد H^+ أو تستبدل بزمر أخرى ـ لكنها تقوم بذلك بطريقة تكون ممكنة فقط بسبب تأثير C=O. وتخضع بقية الجزيء إلى التفاعلات المميزة لبنيتها؛ قد تكون أليفاتية أو عطرية، مشبعة أو غير مشبعة، وقد تحتوي على نوع من الزمر الوظيفية الأخرى.

تفاعلات الحموض الكربوكسيلية

1. الحموضة وتشكل الأملاح. نوقشت في الفقرات 4.19، 10.19 ـ 14.19.

$$RCOOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$$

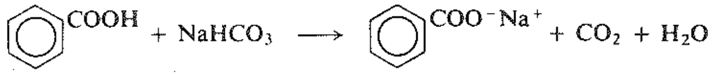
أمثلة:

$$2CH_3COOH + Zn \longrightarrow (CH_3COO^-)_2Zn^{2+} + H_2$$

حمض الأسيتيك — أسيتات الزنك

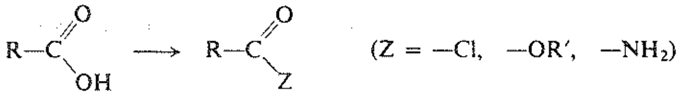
$$CH_3(CH_2)_{10}COOH + NaOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}COO^-Na^+ + H_2O$$

حمض اللوريك — لاورات الصوديوم

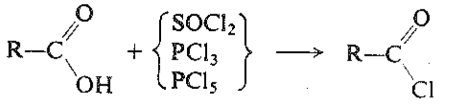


حمض البنزويك — بنزوات الصوديوم

2. التحول إلى مشتقات وظيفية.

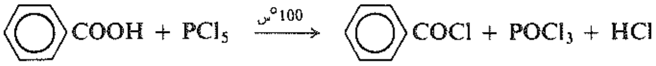


(أ)التحول إلى كلوريدات الحمض. نوقشت في الفقرة 15.19.



كلوريد حمض

أمثلة:



حمض البنزويك — كلوريد البنزويل

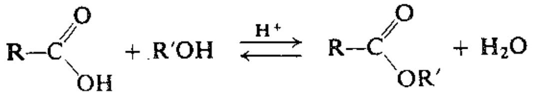
$$n\text{-}C_{17}H_{35}COOH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{تقطير مرتد}} n\text{-}C_{17}H_{35}COCl + SO_2 + HCl$$

حمض الستيريك — كلوريد التيونيل — كلوريد الستيرويل

$$3CH_3COOH + PCl_3 \xrightarrow{50^\circ\text{س}} 3CH_3COCl + H_3PO_3$$

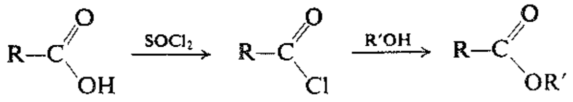
حمض الأسيتيك — كلوريد الأسيتيل

(ب) التحول إلى إسترات. نوقشت في الفقرتين 16.19 و 15.20.



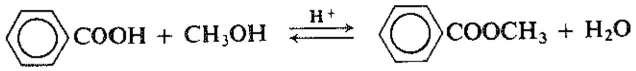
إستر

تفاعلية R'OH: 1° > 2° > (3°)

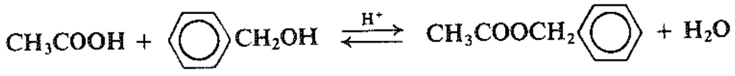


كلوريد حمض   إستر

أمثلة:



حمض البنزويك   ميتانول   بنزوات المتيل

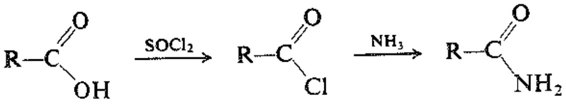


حمض الأسيتيك   كحول البنزيل   أسيتات البنزيل

$$(CH_3)_3CCOOH \xrightarrow{SOCl_2} (CH_3)_3CCOCl \xrightarrow{C_2H_5OH} (CH_3)_3CCOOC_2H_5$$

حمض ثلاثي متيل الأسيتيك   ثلاثي متيل أسيتات الإتيل

(جـ) التحول إلى أميدات. نوقشت في الفقرة 17.19.



كلوريد حمض   أميد

أمثلة:

$$C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH_2COCl \xrightarrow{NH_3} C_6H_5CH_2CONH_2$$

حمض فنيل الأسيتيك   كلوريد فنيل الأسيتيل   فنيل الأسيت أميد

3. الإرجاع. نوقش في الفقرة 18.19.

$$R\text{–}COOH \xrightarrow{LiAlH_4} R\text{–}CH_2OH$$

كحول 1°

يرجع أيضاً من خلال الإستر (الفقرة 22.20)

أمثلة:

$$4(CH_3)_3CCOOH + 3LiAlH_4 \xrightarrow{\text{إيتر}} [(CH_3)_3CCH_2O]_4AlLi + 2LiAlO_2 + 4H_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3CCH_2OH$$

حمض ثلاثي متيل الأسيتيك   كحول نيو البنتيل (2،2-ثنائي متيل -1-البروبانول)

حمض ميتا التوليك — كحول ميتا متيل البنزيل

4. الاستبدال في الزمرة الألكيلية أو الأريلية.

(أ) هلجنة ـ ألفا للحموض الأليفاتية. تفاعل هيل ـ فولهارد ـ زيلينسكي. نوقشت في الفقرة 19.19.

$$RCH_2COOH + X_2 \xrightarrow{P} \underset{\underset{X}{|}}{RCHCOOH} + HX \qquad X_2 = Cl_2, Br_2$$

حمض α-هالو

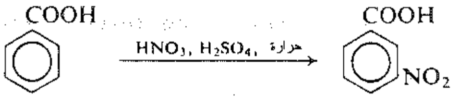
أمثلة:

$$\underset{\text{حمض الأسيتيك}}{CH_3COOH} \xrightarrow{Cl_2,\ P} \underset{\text{حمض كلورو الأسيتيك}}{ClCH_2COOH} \xrightarrow{Cl_2,\ P} \underset{\text{حمض ثنائي كلورو الأسيتيك}}{Cl_2CHCOOH} \xrightarrow{Cl_2,\ P} \underset{\text{حمض ثلاثي كلورو الأسيتيك}}{Cl_3CCOOH}$$

$$\underset{\text{حمض ايزو الفاليريك}}{CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_2COOH} \xrightarrow{Br_2,\ P} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCOOH$$

حمض α-برومو ايزو الفاليريك

(ب) الاستبدال في الحلقة في الحموض العطرية. نوقش في الفقرتين 5.15 و 15.15.



حمض البنزويك — حمض ميتا نترو البنزويك

إن الخاصية الأكثر تميزاً للحموض الكربوكسيلية والتي تعطي تلك الحموض اسمها هي: الحموضة، فميل الحموض الكربوكسيلية إلى إعطاء أيون هيدروجين يحدث بحيث يؤدي إلى توازن قابل للقياس في محلول مائي، بين الحمض والأيونات؛ وهي بذلك تكون أكثر حموضة بكثير من أي صنف آخر من المركبات العضوية التي درسناها حتى الآن.

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

ويمكن استبدال Cl أو ´OR أو NH_2 بـ OH الحمض، فنحصل على كلوريد الحمض أو إستره أو أميده. وتدعى هذه المركبات بالمشتقات الوظيفية للحموض؛ وهي جميعها تحتوي على زمرة الأسيل:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$$

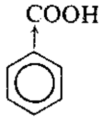
وتتحول جميع المشتقات الوظيفية بسهولة إلى حمض بحلمهة بسيطة، وفي أغلب الأحيان تتحول بعضها إلى بعض.

يعد هيدريد الليثيوم والألمنيوم $LiAl\,H_4$ واحداً من الكواشف القليلة المرجعة القادرة على إرجاع الحمض مباشرة

إلى كحول.

ويمكن أن يخضع الجزء الهيدروكربوني من حمض أليفاتي إلى الهلجنة الجذرية الحرة المميزة للألكانات ولكنها نادراً ما تستخدم بسبب الطبيعية العشوائية للاستبدال. ولكن وجود كمية صغيرة من الفسفور يجعل الهلجنة تحدث (بآلية لامتجانسة) على وجه الحصر في الموضع ألفا. يعرف هذا التفاعل بتفاعل ـ هيل ـ فولهارد ـ زيلينسكي، وهو ذو قيمة عظيمة في الاصطناع.

تخضع الحلقة العطرية التي تحتوي على زمرة كربوكسيلية إلى تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري المتوقع من حلقة تحمل زمرة موجهة للميتا ومخملة. ويكون التخميل قوياً إلى درجة أن تفاعل فريدل ـ كرافت لا يحدث. وقد فسرنا سابقاً هذا التأثير للزمرة COOH– اعتماداً على ميلها للسحب الإلكتروني القوي (الفقرة 16.15).



COOH– زمرة ساحبة للالكترونات:
مخملة، توجه نحو الميتا
في الاستبدال الالكتروفيلي

ويكون نزع الكربوكسيل، وهو حذف الزمرة COOH– على شكل CO_2، ذو أهمية محدودة بالنسبة للحموض العطرية، ولكنه ذو أهمية كبيرة بالنسبة لحموض أليفانية مستبدلة معينة؛ حموض المالونيك (الفقرة 2.25) وحموض β– كيتو (الفقرة 3.25). وهو عديم الجدوى بالنسبة لمعظم الحموض الأليفانية البسيطة التي تعطي مزيجاً معقداً من الهيدروكربونات.

10.19 تأين الحموض الكربوكسيلية. ثابت الحموضة

Ionization of carboxylic acids. Acidity constant

يوجد الحمض الكربوكسيلي، في محلول مائي، في توازن مع أنيون الكربوكسيلات وأيون الهيدروجين (فعلياً، طبعاً، أيون الهيدرونيوم H_3O^+).

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

وتكون تراكيز المكونات، كما في أي توازن، مرتبطة بالعلاقة الجبرية:

$$K_{eq} = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[H_2O][RCOOH]}$$

وبما أن تركيز الماء، المذيب، يبقى جوهرياً ثابتاً فإننا نستطيع جمعه مع Keq لنحصل على العلاقة الجبرية:

$$K_a = \frac{[RCOO^-][H_3O^-]}{[RCOOH]}$$

التي يكون فيها K_a مساوياً $K_{eq}\,[H_2O]$. ويدعى هذا الثابت الجديد، K_a، بثابت الحموضة.

يملك كل حمض كربوكسيلي K_a المميز له، ويشير إل مدى قوة الحمض. وبما أن ثابت الحموضة هو نسبة المادة المتأينة على المادة غير المتأينة، فإنه كلما كبر K_a كبر مدى التأين (في مجموعة معينة من الشروط) وكان الحمض أقوى. ونحن نستخدم قيم K_a لمقارنة قوة الحموض المختلفة، بطريقة دقيقة.

نرى في الجدول 2.19 أن الحموض الأليفاتية والعطرية غير المستبدلة تمتلك قيم K_a قريبة من 10^{-4} إلى 10^{-5}

(0.0001 إلى 0.00001). ويعني هذا أنها ضعيفة حمضياً، مع ميل خفيف إلى إعطاء بروتونات.

وتكون أنيونات الكربوكسيلات، للسبب نفسه، معتدلة الأساسية مع ميل مقبول للاتحاد مع البروتونات. فهي تتفاعل مع الماء وتزيد تركيز أيونات الهيدروكسيد ويشار إلى هذا التفاعل، في أغلب الأحيان، باسم الحلمهة.

$$RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-$$

ونتيجة لذلك تكون المحاليل المائية لأملاح الكربوكسيلات قلوية قليلاً. (تعزى أساسية المحلول المائي لملح الكربوكسيلات بشكل رئيس، طبعاً إلى أنيونات الكربوكسيلات، وليس إلى أيونات الهيدروكسيد التي تتولد، والقليلة نسبياً).

ونستطيع الآن أن نوسع سلاسل الحموضات والقلويات النسبية:

$$\text{الحموضة} \quad RH < NH_3 < HC{\equiv}CH < ROH < HOH < RCOOH$$

$$\text{القلوية} \quad R^- > NH_2^- > HC{\equiv}C^- > RO^- > HO^- > RCOO^-$$

تكون مجموعة من الحموض المعينة أكثر قوة أو ضعفاً من حمض نموذجي مثل CH_3COOH. وسوف نرى أن تأثير المبادل المقوي للحمض أو المضعف له يمكن تفسيره بطريقة مقبولة؛ وعلى أية حال، ينبغي علينا أولاً أن نتعلم أكثر قليلاً عن التوازن على وجه العموم.

11.19 التوازن Equilibrium

لم نهتم حتى الآن إلا قليلاً بمسألة التوازن. ففي الشروط المستخدمة، كانت معظم تفاعلاتنا غير عكوسة؛ أي أنها ذات اتجاه واحد. ومع بعض استثناءات الإضافة -1،4 مثلاً (الفقرة 23.11) ـ تتحدد المنتجات المستحصلة ومراديدها النسبة بمدى سرعة التفاعلات وليس بمدى قربها من التمام قبل بلوغ التوازن. وبالتالي فقد كنا مهتمين بالعلاقة بين البنية والسرعة؛ وسوف نعود الآن إلى العلاقة بين البنية والتوازن.

دعونا نأخذ بالحسبان التفاعل العكوس بين A وB لتشكيل C وD. لا يعتمد مردود C وD على سرعة تفاعل A وB.

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

تكون تراكيز المكونات المختلفة مرتبطة ببعضها بالعلاقة الجبرية المشهورة.

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

التي فيها K_{eq} ثابت التوازن. وكلما كان التفاعل قريباً من التمام، كان [C][D] أكبر مقارنة مع [A][B] من ثم كان K_{eq} أكبر. لذلك تعد قيمة K_{eq} معياراً لميل التفاعل إلى الحدوث حتى التمام.

وتتحدد قيمة K_{eq} بتغير الطاقة الحرة، G، عند التقدم من المتفاعلات إلى المنتجات (الشكل 2.19). وتعطى العلاقة الدقيقة بالعبارة الجبرية.

$$\Delta G^\circ = -2.303\,RT \log K_{eq}$$

حيث ΔG° هو تغير الطاقة الحرة المعياري.

ويكون تغير الطاقة الحرة مرتبطاً بالكمية المشهورة ΔH (وعلى وجه الدقة بـ ΔH°، التي لا تتغير إلا تغيراً طفيفاً)

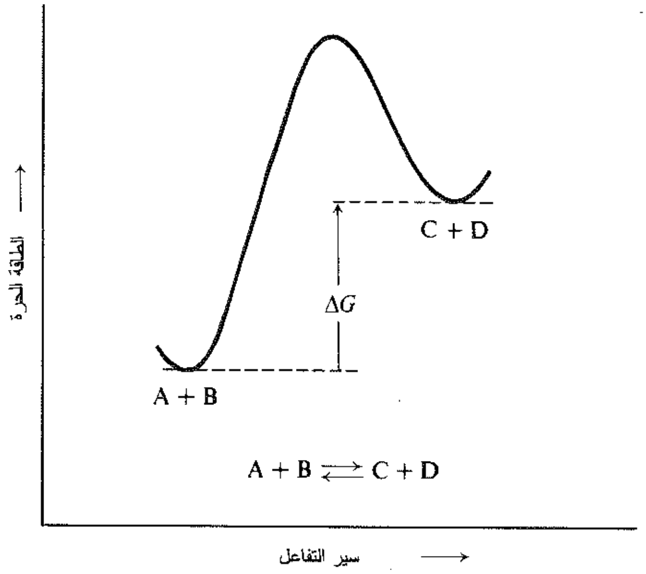
بالعبارة الجبرية.

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ$$

حيث ΔS° هو التغير المعياري للأنتروبية. والأنتروبية تقابل، بشكل تقريبي، عشوائية المنظومة. وبمقدار إسهام $T\Delta S^\circ$ بـ ΔG يميل التوازن للانزياح نحو الجهة التي تكون فيها المعيقات أقل في مواضع الذرات والجزيئات. (طاقة العالم ثابتة، لكن انتروبية العالم تتجه نحو نهاية عظمى ـ كلاوزيوس، 1865).

وفي شروط تجريبية نفسها يملك تفاعلان عكوسان قيمتين لـ K_{eq} مختلفتين بسبب الاختلاف في ΔG°. وفي محاولة لفهم تأثير البنية في موضع التوازن، سوف نقدر الفروق في استقراريات المتفاعلات والمنتجات. وما نقدره بهذه الطريقة ليست الفروق في تغير الطاقة الحرة بل الفروق في تغير الطاقة الكامنة. وينجم عن ذلك أنه في أغلب الأحيان تكون هذه الفروق متناسبة مع الفروق في ΔG°. وطالما أننا نقارن مركبات مرتبطة ارتباطاً وثيقاً فإن الاستنتاجات التي نستنتجها بطريقة الفهم هذه تكون على وجه العموم جيدة.

تكون الاستنتاجات جيدة على الرغم من حقيقة أن تغيرات الطاقة الحرة، التي استندت إليها هذه الاستنتاجات مؤلفة، بدرجات مختلفة، من ΔH و ΔS°. فعلى سبيل المثال يكون حمض بارا نترو البنزويك حمضاً أقوى من حمض البنزويك. ونحن نرجع هذا الأمر (الفقرة 14.19) إلى استقرارية أنيون بارا نترو البنزوات (نسبة إلى أنيون البنزوات). عبر تبعثر الشحنة بوساطة زمرة النترو الساحبة للالكترونات. ولكن تعزى، في هذه الحالة، الحموضة الأكبر، وبالمقدار نفسه تقريباً، إلى ΔS° الأفضل و ΔH الأفضل. كيف يمكن للاستقرار البسيط بسبب تبعثر الشحنة أن يكون مسؤولاً عن تأثير يتضمن عشوائية المنظومة؟



الشكل 2.19 : منحني الطاقة الحرة لتفاعل عكوس.

فالاستقرارية معنية بالأمر لهذا السبب وتظهر جزئياً في ΔS°، ويكون تأين حمض ممكناً فقط بسبب تحلحل الأيونات المنتجة. تقدم الروابط العديدة أيون ـ ثنائية القطب الطاقة اللازمة للتفارق. لكن الإذابة تتطلب من جزيئات

المذيب أن تترك ترتيبها غير المنتظم نسبياً كي تتعنقد في بعض النماذج المنتظمة حول الأيونات.

ويكون هذا الأمر جيداً لـ ΔH ولكنه سيء لِـ $\Delta S°$. والآن بسبب استقراريته الفعلية الأكبر، لا يحتاج أنيون بارا نترو البنزوات إلى العديد من جزيئات المذيب لتساعده على الاستقرارية، كما يحتاج أنيون البنزوات. وهكذا تكون $\Delta S°$ أكثر تفضيلاً. ويمكننا تخيل أنيون بارا نترو البنزوات مستقبلاً ما يكفيه من جزيئات المذيب ومتوقفاً عن ذلك عندما لا يستحق الربح في الاستقرارية (نقصان الأنتالبية) بعد ذلك الثمن الذي تقدمه الأنتروبية.

(وبالطريقة نفسها وجد أنه، في أغلب الأحيان، يسرع المذيب الأكثر قطبية التفاعل ـ كما، على سبيل المثال، في تفاعل S_N1 لهاليدات الالكيل (الفقرة 5.7) ـ بخلق أنتروبية تنشيط أكثر تفضيلاً فالمذيب الأكثر قطبية يكون أصلاً منتظماً جيداً ولا يؤدي تعنقده حول الجزيء المتأين إلا إلى ضياع قليل جداً في العشوائية ـ وبالفعل قد ينتهي الأمر إلى زيادة في العشوائية).

عند التعامل مع السرع، نحن نقارن استقرارية المتفاعلات مع استقرارية الحالة الانتقالية. وعند التعامل مع التوازنات سنقارن استقرارية المتفاعلات مع استقرارية المنتجات.

ففي تفاعلات معينة نكون عادلين في افتراض أنه كلما كانت المنتجات أكثر استقراراً نسبة إلى المتفاعلات يتقدم التفاعل أكثر نحو التمام.

نستطيع بوساطة الطريقة التي يفهم بها الكيميائي العضوي الأشياء أن نضع تنبؤات جيدة فعلاً. لا نستطيع فقط تعليل الحموضات النسبية لمجموعة من الحموض بل نستطيع ربط هذه الحموضات كمياً بالحموضات النسبية لمجموعة أخرى من الحموض أو حتى مع السرع النسبية لمجموعة من التفاعلات. تختصر هذه العلاقات بمعادلة هامت Hammett (المسماة باسم لويس. ب. هامت من جامعة كولومبيا).

$$\log\frac{k}{k_0}=\rho\sigma \qquad \text{أو} \qquad \log\frac{K}{K_0}=\rho\sigma$$

حيث K أو k يرمز إلى تفاعل ميتا أو بارا مركب فنيلي مستبدل (لنقل تأين حمض البنزويك المستبدل) و K_0 أو k_0 يرمز إلى التفاعل نفسه مع مركب غير مستبدل (لنقل تأين حمض البنزويك).

وترمز (سيمغا σ) إلى ثابت المبادل وهو عدد (+ أو −) يشير إلى التأثير النسبي للسحب الالكتروني أو المنح الالكتروني لمبادل معين. كما يرمز (رو ρ) إلى ثابت التفاعل وهو عدد (+ أو −) يشير إلى العوز النسبي لتفاعل معين من أجل السحب الالكتروني أو المنح الالكتروني.

وقد بينت مقادير ضخمة من الأبحاث أن علاقة هامت تكون محققة في مئات من مجموعات التفاعلات (تأين أربعين فرداً من حموض بارا البنزويك، على سبيل المثال، واحدة من المجموعات).

ونستطيع باستخدام جدولين فقط ـ واحد للثوابت σ وآخر للثوابت ρ ـ أن نحسب قيم K_{eq} التوازن النسبية أو السرع النسبية لآلاف التفاعلات المستقلة. فعلى سبيل المثال من قيمة σ لِـ m-NO_2 (+0.710)، وقيمة ρ لتأين حموضة النبزويك في الماء في الدرجة 25°س (+1.000) نستطيع حساب K_a لحمض ميتا نترو البنزويك وهي 5.13 مرة أكبر من K_a لحمض البنزويك. وباستخدام قيمة σ نفسها وقيمة ρ للحلمهة بتحفيز حمضي للبنزأميد في الإيتانول 60% عند الدرجة 80°س (−0.289) نستطيع حساب وإيجاد أن ميتا نترو البنزأميد سوف يتحلمه بسرعة تعادل 0.615 مرة من

سرعة تحلمه البنزأميد.

وتدعى علاقة هامت بعلاقة الطاقة الحرة الخطية - حيث أنها تستند - وتوحي - بحقيقة أن هناك علاقة خطية بين تغير الطاقة الحرة والتأثير المبذول من المبادل. وثمة علاقات طاقة حرة خطية معروفة تأخذ بالحسبان التأثيرات الفراغية والالكترونية وتطبق على مركبات الفنيل المستبدلة في الموقع أورتو كما تطبق على المركبات ميتا وبارا وكذلك تطبق على المركبات الأليفاتية والعطرية. وكل هذه العلاقات ربما كانت تؤلف أعظم إنجازات الكيمياء العضوية الفيزيائية.

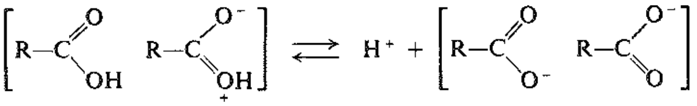
12.19 حموضة الحموض الكربوكسيلية Acidity of carboxylic acids

دعونا نرى كيف تكون حموضة الحموض الكربوكسيلية مرتبطة مع البنية. ولإنجاز ذلك سوف نفترض أن الحموض تتحدد بشكل رئيس بالفرق في الاستقرارية بين الحمض وأنيونه.

الأمر الأول والأكثر أهمية هو حقيقة أن الحموض الكربوكسيلية تكون حموضاً بمجملها. فكيف نستطيع تعليل حقيقة أن OH- الحمض الكربوكسيلي تميل إلى إعطاء أيون هيدروجين بسهولة أكبر بكثير من OH- الكحول؟ من أجل ذلك دعونا نتفحص بنى المتفاعلات والمنتجات في هاتين الحالتين.

نرى أن كل من الكحول وأيون الألكوكسيد يكون ممثلاً تمثيلاً مرضياً ببنية وحيدة. ولكننا نستطيع رسم بنيتين مقبولتين (I و II) للحمض الكربوكسيلي وبنيتين مقبولتين (III و IV) لأنيون الكربوكسيلات. فكل من الحمض والأنيون يكون هجيناً طنينياً. ولكن هل الطنين يكون متساوي الأهمية في الحالتين؟

$$R{-}O{-}H \rightleftharpoons H^+ + R{-}O^-$$



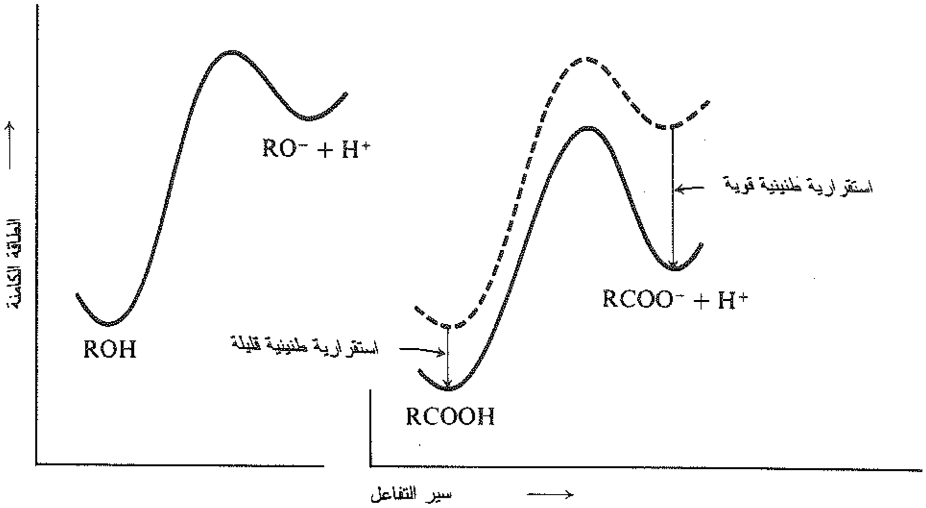
I II III IV

غير متكافئتين:
الطنين أقل أهمية

متكافئتان:
الطنين أكثر أهمية

فحسب مبادىء الفقرة 10.11 نعرف أن الطنين يكون أكثر أهمية في البنيتين المتكافئتين تماماً III و IV مما في البنيتين غير المتكافئتين I وII. ونتيجة لذلك وعلى الرغم من أن الحمض وأنيونه يكونان مستقرين بالطنين، فإن استقرارية الأنيون تكون أكبر بكثير من استقرارية الحمض (انظر الشكل 3.19). فالتوازن يكون منزاحاً إلى جهة ازدياد التأين فتزداد K_a. وبكلام محدد يكون الطنين أقل أهمية للحمض لأن البنى المساهمة تكون مختلفة الاستقرارية، على حين من الضروري أن تكون البنى المتكافئة للأنيون متساوية الاستقرارية. ففي البنية II تحمل ذرتان متماثلتان في الكهرسلبية شحنتين متعاكستين؛ لذلك ينبغي بذل طاقة لفصل الشحنتين المتعاكستين، فالبنية II سوف تحتوي على طاقة أكبر فهي بالتالي أقل استقراراً من البنية I. وأخذ فصل الشحنة بالحسبان هو واحد من قواعد البصمة (الفقرة 10.11) التي يمكن استخدامها لتقدير الاستقرارية النسبية ومن ثم الأهمية النسبية لبنية مساهمة.

وهكذا تكون حموضة الحمض الكربوكسيلي ناجمة عن الاستقرارية الطنينية القوية لأنيونه. وهذه الاستقرارية والحموضة الناتجة تكون ممكنة فقط بسبب وجود الزمرة الكربونيلية.

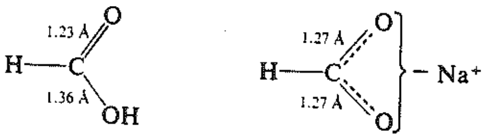


الشكل 3.19 : البنية الجزيئية وموضع التوازن يعطي الحمض الكربوكسيلي أنيوناً مستقراً بالطنين؛ فهو حمض أقوى من الكحول. (لقد وضع الرسمان بعضهما مع بعض لسهولة المقارنة).

13.19 بنية أيونات الكربوكسيلات Structure of carboxylate ions

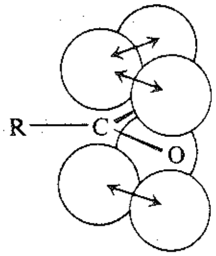
طبقاً لنظرية الطنين يكون أيون الكربوكسيلات هجيناً من بنيتين متساويتي الاستقرارية ومساهمتين إسهاماً متساوياً. وتكون ذرة الكربون مرتبطة إلى كل من الأكسجينين برابطة ونصف. وتكون الشحنة السالبة متوزعة بوضوح فوق كلا ذرتي الأكسجين.

وتدعم فكرة كون الأنيون هو بالفعل هجين طنيني بدليل طول الرابطة. فحمض الفورميك (النمل)، على سبيل المثال، يحتوي على رابطة مزدوجة كربون ـ أكسجين وعلى رابطة أحادية كربون ـ أكسجين؛ ونتوقع أن يكون لهاتين الرابطتين طولان مختلفان. ومن ناحية ثانية إذا كانت فورمات الصوديوم هجيناً طنينياً فينبغي أن تحتوي على رابطتين كربون ـ أكسجين متكافئتين؛ نتوقع أن يكون لهما الطول نفسه الذي يكون وسطاً بين الرابطة الثنائية والرابطة الأحادية. وقد بينت أشعة ـX والانعراج الالكتروني أن هذه التوقعات صحيحة. فحمض الفورميك يحتوي على رابطة كربون ـ أكسجين طولها 1.36 Å (رابطة أحادية) وأخرى طولها 1.23 Å. (رابطة مزدوجة)؛ وتحتوي فورمات الصوديوم على رابطتين متساويتين كربون ـ أكسجين طول كل منهما 1.27 Å.



مسألة 5.19 كيف تعلل حقيقة أن الروابط الثلاث كربون ـ أكسجين في $CaCO_3$ لها الطول نفسه وأن هـذا الطـول (1.31 Å) أكبر من المصادف في فورمات الصوديوم؟

ماذا يعني هذا الطنين بلغة المدارات؟ يكون كربون الكربوكسـيل مرتبطـاً إلـى الـذرات الـثلاث الأخـرى بروابـط σ (الشكل 4.19)؛ وبما أن هذه الروابط تستخدم المدارات sp^2 (الفقرة 2.8)، فهي تقع في مستو واحد وتبتعد عن بعضهـا بمقدار 120°. وبتراكب المدار p المتبقي لدى الكربون تراكباً متساوياً مع المدارين p لدى كـلا الأكسـجينين ويشـكل رابطة هجينة (قارن مع البنزين، الفقرة 8.14). وبهذه الطريقـة لا تكـون الالكترونـات مرتبطـة فقـط مـع نـواة واحـدة أو نواتين بل تكون مرتبطة مع ثلاث نوى (كربون واحـد وأكسـجينين)؛ وهـي لذلـك تكـون مرتبطـة ارتباطـاً وثيقـاً أكـثر وتكون الروابط أقوى والأنيون أكثر استقراراً، إن هذا الإسهام للالكترونات في أكثر من رابطـة وهـذا الافـتراش أو عـدم التوضع للسحابة الالكترونية هو المقصود عند تمثيل الأنيون بوصفه هجيناً طنينياً لبنيتين.



الشكل 4.19 : أيون الكربوكسيلات. تراكب المدارات p في كلا الاتجاهين: عدم التوضع للالكترونات π وتشتت للشحنة.

مسألة 6.19 كيف تعلل حقيقة أن الهيدروجينات α– في ألدهيد (مثل نظامي البوتير ألدهيد) تكـون أكـثر حمضيـة من أي هيدروجينات أخرى في الجزيء؟ (دقق جوابك بالرجوع إلى الفقرة 1.21).

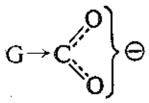
$$\overset{\gamma}{CH_3}\overset{\beta}{CH_3}\overset{\alpha}{CH_3}\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$$

نظامي البوتير ألدهيد

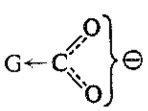
14.19 تأثير المبادلات في الحموضة Effect of substituents on acidity

دعونا نرى الآن كيف تؤثر التغيرات في بنية الزمرة الحاملة لـ COOH– في الحموضة. فأي عامل يثبت الأنيون أكثر مما يثبت الحمض ينبغي أن يزيد الحموضة؛ وأي عامل يجعـل الأنيـون أقـل استقراراً سـوف ينقـص الحموضـة. وممـا تعلمناه عن الكربوكاتيونات فإننا نعرف ما نستطيع منطقياً توقعه. فالمبـادلات السـاحبة للالكترونـات تشـتت الشـحنة السالبة وتثبت الأنيون ومن ثم تزيد الحموضة. والمبادلات المانحة للالكترونـات تقـوي الشـحنة وتقلـل مـن اسـتقرارية الأنيون ومن ثم تنقص الحموضة.

قـوة الحمـض



G مانحة للالكترونات:
أنيون قليل الاستقرار، تضعف الحموضة



G ساحبة للالكترونات:
أنيون مستقر، تقوي الحموضة

وتتوافق قيم K_a الواردة في الجدول 2.19 مع هذه التوقعات.

الجدول 2.19 : ثوابت الحموضة للحموض الكربوكسيلية

	K_a		K_a
HCOOH	$10^{-5} \times 17.7$	$CH_3CHClCH_2COOH$	$10^{-5} \times 8.9$
CH_3COOH	$10^{-5} \times 1.75$	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	$10^{-5} \times 2.96$
$ClCH_2COOH$	$10^{-5} \times 136$	FCH_2COOH	$10^{-5} \times 260$
$Cl_2CHCOOH$	$10^{-5} \times 5530$	$BrCH_2COOH$	$10^{-5} \times 125$
Cl_3CCOOH	$10^{-5} \times 23200$	ICH_2COOH	$10^{-5} \times 67$
$CH_3CH_2CH_2COOH$	$10^{-5} \times 1.52$	$C_6H_5CH_2COOH$	$10^{-5} \times 4.9$
$CH_3CH_2CHClCOOH$	$10^{-5} \times 139$	$p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2COOH$	$10^{-5} \times 14.1$

الجدول 3.19 : ثوابت الحموضة لحموض البنزويك المستبدلة

K_a حمض البنزويك = 6.3×10^{-5}

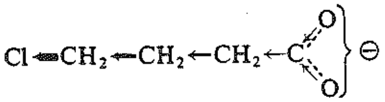
	K_a		K_a		K_a
$p\text{-}NO_2$	$10^{-5} \times 36$	$m\text{-}NO_2$	$10^{-5} \times 32$	$o\text{-}NO_2$	$10^{-5} \times 670$
$p\text{-}Cl$	$10^{-5} \times 10.3$	$m\text{-}Cl$	$10^{-5} \times 15.1$	$o\text{-}Cl$	$10^{-5} \times 120$
$p\text{-}CH_3$	$10^{-5} \times 4.2$	$m\text{-}CH_3$	$10^{-5} \times 5.4$	$o\text{-}CH_3$	$10^{-5} \times 12.4$
$p\text{-}OCH_3$	$10^{-5} \times 3.3$	$m\text{-}OCH_3$	$10^{-5} \times 8.2$	$o\text{-}OCH_3$	$10^{-5} \times 8.2$
$p\text{-}OH$	$10^{-5} \times 2.6$	$m\text{-}OH$	$10^{-5} \times 8.3$	$o\text{-}OH$	$10^{-5} \times 105$
$p\text{-}NH_2$	$10^{-5} \times 1.4$	$m\text{-}NH_2$	$10^{-5} \times 1.9$	$o\text{-}NH_2$	$10^{-5} \times 1.6$

لننظر أولاً إلى الحموض الأليفاتية فنرى أن الهالوجينات الساحبة للالكترونات تقوي الحموض: فحمض كلورو الأسيتيك أقوى 100 مرة من حمض الأسيتيك وحمض ثنائي كلورو الأسيتيك يظل أقوى وحمض ثلاثي كلورو الأسيتيك أقوى 10000 مرة من الحمض غير المستبدل. وتبذل الهالوجينات الأخرى تأثيرات مماثلة.

مسألة 7.19 (أ) ماذا تنبؤنا قيم K_a لحموض أحادي هالو الأسيتيك عن القوى النسبية للتأثيرات التحريضية للهالوجينات المختلفة؟ (ب) اعتماداً على الجدول 2.19 ما نوع التأثير التحريضي الذي يبدو أن زمرة الفنيل C_6H_5– تمتلكه؟

تكون قوة حمض α– كلورو البوتيريك مماثلة لقوة حمض كلورو الأسيتيك تقريباً. وعندما يتعد الكلور عن COOH– فإن تأثيره يتضاءل بسرعة؛ فحمض β– كلورو البوتيريك يكون أقوى ست مرات فقط من حمض البوتيريك وحمض γ– كلورو البوتيريك أقوى منه مرتين فقط. ويعد نموذجياً بالنسبة للتأثيرات التحريضية أن تتناقص القوة بسرعة

مع البعد ولا تكون مهمة إلا نادراً عندما تؤثر عبر أكثر من أربع ذرات.



تأثير تحريضي: ينقص مع البعد

وتتأثر الحموض العطرية (الجدول 3.19) بصورة مشابهة بالمبادلات: فالزمر CH_3– و OH– و NH_2– تجعل حمض البنزويك أضعف كما تجعل الزمر Cl– و NO_2– حمض البنزويك أقوى. ونحن نميز الزمر المضعفة للحمض على أنها الزمر التي تنشط الحلقة تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (وتخملها تجاه الاستبدال النوكليوفيلي). والزمر المقوية للحمض على أنها الزمر التي تخمل الحلقة تجاه الاستبدال الالكتروفيلي. (وتنشطها تجاه الاستبدال النوكليوفيلي). وإضافة إلى ذلك فإن الزمر التي تمتلك أعظم التأثيرات في التفاعلية ـ سواء كانت منشطة أم مخملة ـ تمتلك أيضاً أعظم التأثيرات في الحموضة.

تبدي الزمر OH– و OCH_3– كلا النوعين من التأثيرات المعزوّة إليها (الفقرة 18.15): من الموضع ميتا تأثيراً تحريضياً مقوياً للحمض ساحباً للالكترونات؛ ومن الموضع بارا تأثيراً طنينياً (يفوق، في هذا الموضع التأثير التحريضي) مضعفاً للحمض مانحاً للالكترونات. قارن التأثيرين اللذين يبذلهما الهالوجين في الاستبدال العطري الالكتروفيلي (الفقرة 19.15).

لا تتوافق الحموض في الأورتو مع ما تقوم به بمماكباتها ميتا وبارا والحموض الأليفاتية. فجميع المبادلات أورتو تقريباً تبذل تأثيراً من النوع نفسه ـ مقوياً للحمض ـ سواء كانت ساحبةً للالكترونات أم مانحةً لها ويكون التأثير كبيراً بشكل غير عادي. (قارن، على سبيل المثال، تأثيرات o–NO_2 و o–CH_3 وكذلك تأثيرات o–NO_2 و –m أو p–NO_2). ويرجع هذا التأثير أورتو، من غير شك، إلى قرب الزمر المعنية، لكنه أكثر تأثيراً من العوائق الفراغية الناشئة عن ضخامة الزمر فقط.

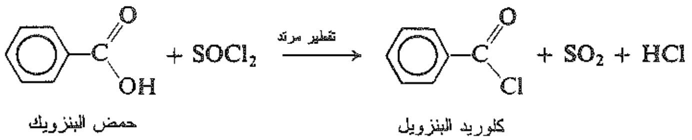
وهكذا نرى أن المفاهيم نفسها ـ التأثير التحريضي والتأثير الطنيني ـ التي وجدناها مفيدة لمعالجة سرع التفاعل هي مفيدة أيضاً في معالجة التوازن. فباستخدام هذه المفاهيم لتقدير استقراريات الأنيونات نكون قادرين على التنبؤ بالقوى النسبية للحموض؛ وبهذه الطريقة نستطيع تعليل ليس فقط تأثير المبادلات في قوة الحموض الكربوكسيلية بل تعليل حقيقة كون هذه المركبات حموضاً.

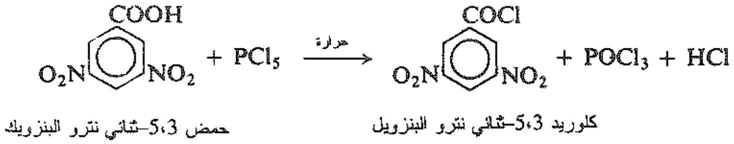
مسألة 8.19 يوجد دليل على أن زمراً معينة مثل p–ميتوكسي تضعف قليلاً حموضة حمض البنزويك بتقليل استقرار الأنيون وتثبيت الحمض. ارسم بنى تبين نوع الطنين الذي يمكن أن يكون موجوداً. لماذا تتوقع أن تكون أهمية مثل هذا الطنين للحمض أكثر من أهميته للأنيون؟

15.19 التحويل إلى كلوريدات الحمض Conversion into acid chlorides

لعل الحمض الكربوكسيلي يحول إلى كلوريد الحمض، في معظم الأحيان، أكثر مما يحول إلى أي مشتقات وظيفية اخرى من مشتقاته. ويمكن من كلوريد الحمض العالي التفاعلية عندئذ الحصول على العديد من أنواع المركبات الأخرى بما فيها الإسترات والأميدات (الفقرة 8.20).

يحضر كلوريد الحمض باستبدال Cl– في الحمض الكربوكسيلي بـ OH–. وثمة ثلاثة كواشف تستخدم لهذا الغرض: كلوريد التيونيل، $SOCl_2$، وثلاثي كلوريد الفسفور، PCl_3، وخماسي كلوريد الفسفور، PCl_5. (أي حموض لاعضوية هل يمكن لهذه الكواشف أن تعتبر كلوريدات حموض؟) فعلى سبيل المثال:

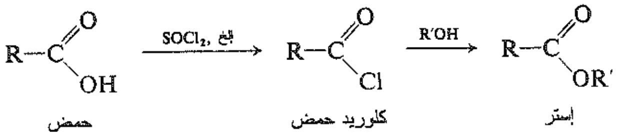




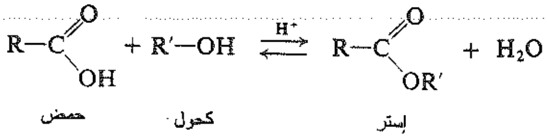
ويكون كلوريد التيونيل ملائماً بشكل خاص لأن المنتجات المتشكلة إلى جانب كلوريد الحمض تكون غازات ومن ثم يسهل فصلها عن كلوريد الحمض؛ وأية زيادة من كلوريد التيونيل المنخفض نقطة الغليان (79°س) تزاح بسهولة بالتقطير.

16.19 التحويل إلى إسترات Conversion into esteres

تحول الحموض، في أغلب الأحيان، إلى إستراتها عبر كلوريدات الحموض:



يتحول الحمض الكربوكسيلي مباشرة إلى إستر عندما يسخن مع كحول بوجود كمية صغيرة من حمض معدني، هو عادة حمض الكبريت المركز أو كلوريد الهيدروجين الجاف. ويكون هذا التفاعل عكوساً ونصل إلى التوازن، على وجه العموم، عندما توجد كميات ملموسة من كلا المتفاعلات والمنتجات.

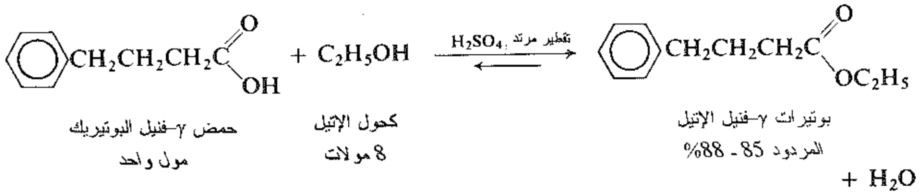


فعلى سبيل المثال عندما ندع مولاً من حمض الأسيتيك يتفاعل مع مول من كحول الإتيل بوجود قليل من حمض الكبريت حتى بلوغ التوازن (بعد بضع ساعات) فإننا نحصل على ثلثي مول من كل من الإستر والماء وعلى ثلث مول من كل من الحمض والكحول. ونحصل على مزيج التوازن نفسه، طبعاً، إذا بدأنا بمول من الإستر ومول من الماء، ومرة ثانية، بوجود حمض الكبريت، فالحفاز نفسه، الذي يحفز التفاعل إلى الأمام، الأسترة، يجب أن يحفز التفاعل العكسي، الحلمهة.

تعد هذه العكوسية ضارة عند تحضير الإستر مباشرة من الحمض؛ وتعزى أفضلية طريقة كلوريد الحمض إلى حقيقة

أن كلا الخطوتين - تحضير كلوريد الحمض من الحمض وتحضير الإستر من كلوريد الحمض - تكونـان جوهريـاً غير عكوستين وتستمران حتى التمام.

وعلى أية حال تمتلك الأسترة المباشرة ميزة كونها اصطناعاً وحيد الخطوة؛ ويمكن، في أغلب الأحيان، جعله مفيداً بتطبيق معرفتنا عن التوازنات. فإذا كان أي من الحمض أو الكحول زهيد الثمن وفـي متنـاول اليـد بسـهولة فإنـه يمكـن استخدام زيادة ضخمة منه لإزاحة التوازن نحو المنتجات ومن ثم زيادة مردود الإستر. فعلى سـبيل المثـال أنـه لأمـر ذو شأن استخدام ثمانية مولات من كحول الإتيل الزهيد الثمن لتحويل مول واحد من حمض γ-فنيل البوتيريك الثمين إلـى إستر بشكل تام إلى حد بعيد:



يزاح التوازن، في بعض الأحيان، بإزالة أحد المنتجات. والطريقة الرائعة لعمل ذلك توضح بتحضير أديبـات الإتيـل. يسخن حمض الاديبيك، الحمض الثنائي الكربوكسيل مـع زيـادة مـن كحـول الإتيـل والتولويـن مـع قليـل مـن حمـض الكبريت وباستعمال عمود التقطير. فالمكون الأخفض غلياناً (ن.غ 75°س) في مزيج التفاعل هو آزيوتـروب مـن المـاء وكحول الإتيل والتولويـن (قـارن الفقـرة 9.6)؛ ونتيجـة لذلـك وحالمـا يتشـكل المـاء فإنـه يـزال بـالتقطير علـى شـكل آزيوتروب. وبهذه الطريقة يستحصل الإستر بمردود 95 - 97%:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + 2C_2H_5OH \underset{}{\overset{\text{التولوين، (ن.غ 111°س)}}{\underset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons}}} C_2H_5OOC(CH_2)_4COOC_2H_5 + 2H_2O$$

حمض الأديبيك	كحول الإتيل	أديبات الإتيل	يزال على أنه آزيوتروب
غير طيار	ن.غ 78°س	ن.غ 245°س	ن.غ 75°س

يكون هذا التـوازن غـير مفضّـل لـدى اسـتخدام الفينـول (ArOH) عوضـاً عـن الكحـول. تنتـج الإسـترات الفينوليـة (RCOOAr) بمردود عالٍ لدى إزالة الماء أثناء التفاعل.

يبطىء وجود زمر كبيرة بالقرب من جهة التفاعل سواء في الكحول أو في الحمض تفاعل الأسترة (وكذلك عكسه، أي تفاعل الحلمهة).

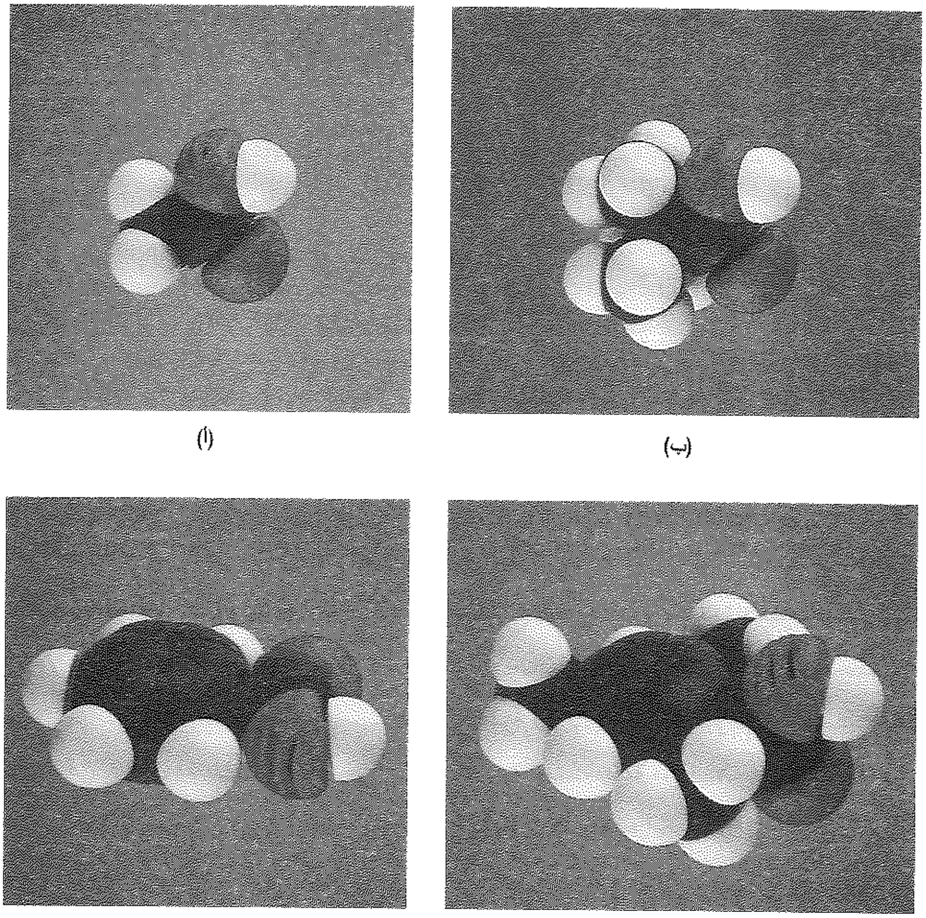
التفاعلية في الأسترة

$$CH_3OH > °1 > °2\ (>°3)$$

$$HCOOH > CH_3\,COOH > R\,CH_2\,COOH > R_2\,CH\,COOH > R_3C\,COOH$$

تظهر الإعاقة بشكل واضح بحيث تلزم طرائق خاصة لتحضير إسترات الكحـول الثالثيـة أو إسـترات الحمـوض مثـل حمض 2،4،6-ثلاثي متيل البنزويك (حمض الميزيتويك) (انظر الشكل 5.19).

تكون آلية الأسترة بالضرورة العكس الدقيق لآلية حلمهـة الإسـترات. وسـوف نـناقش كلتـي الآليتيـن عندمـا نـدرس كيمياء الإسترات (الفقرة 18.20) بعد أن نتعلم أكثر قليلاً عن الزمرة الكربونيلية.

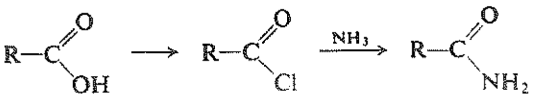


الشكل 5.19 : البنية الجزيئية والتفاعلية: العامل الفراغي في الأسترة. تزاحم حول الزمرة الكربوكسيلية. قارن (أ) حمض الأسيتيك مع (ب) حمض ثلاثي متيل الأسيتيك و(جـ) حمض البنزويك مع (د) حمض 6،4،2-ثلاثي متيل البنزويك.

مسألة 9.19 (أ) أي رابطة في الحمض الكربوكسيلي تنكسر C–OH أم CO–H عند تشكل كلوريد الحمض؟
(ب) عند ترك الميتانول الموسوم $CH_3{}^{18}OH$ يتفاعل مع حمض البنزويك العادي، وجد أن بنزوات المتيل المستحصلة تكون خصبة بـ ^{18}O، على حين أن الماء المتشكل يحتوي على أكسجين عادي فقط. أي رابطة في الحمض الكربوكسيلي تنكسر في هذه الأسترة C–OH أم CO–H؟ وأي رابطة في الكحول؟

17.19 التحويل إلى أميدات Conversion into amides

الأميدات هي مركبات استبدلت فيها $-NH_2$ بـ $-OH$ الحمض الكربوكسيلي. وتحضر، على وجه العموم، بتفاعل الأمونيا مع كلوريدات الحموض.



حمض كلوريد حمض أميد

18.19 إرجاع الحموض إلى كحولات Reduction of acids to alcohols

يكون تحول الكحولات إلى حموض (الفقرة 6.19) مهماً لأن الكحولات تكون، على وجه العموم، متاحة أكثر من الحموض. وليس هذا الأمر صحيحاً دوماً؛ فالحموض طويلة السلسلة المستقيمة التي تتوافر في الدهون تكون متاحة أكثر من الكحولات الموافقة وتصبح، هنا، العملية العكسية مهمة: وهي إرجاع الحموض إلى كحولات.

ويعد هيدريد الليثيوم والالومنيوم، $LiAlH_4$، واحداً من الكواشف القليلة التي تستطيع إرجاع الحمض إلى كحول؛ ويكون المنتج الأولي الكوكسيد يحرر منه الكحول بالحلمهة:

$$4R\text{–}COOH + 3LiAlH_4 \longrightarrow 4H_2 + 2LiAlO_2 + (RCH_2O)_4\,AlLi \xrightarrow{H_2O} 4R\text{–}CH_2OH$$

كحول °1

يستخدم $LiAlH_4$، بسبب المراديد الرائعة التي يعطيها، استخداماً واسعاً في المختبر لإرجاع ليس فقط الحموض بل لإرجاع العديد من أصناف المركبات الأخرى. وبما أنه مرتفع الثمن قليلاً فإنه يمكن أن يستخدم في الصناعة فقط لإرجاع كميات صغيرة من المواد الأولية المتاحة، كما في اصطناع بعض الأدوية المعينة والهرمونات.

وكبديل عن الإرجاع المباشر، تحول الحموض، في أغلب الأحيان، إلى كحولات بعملية من خطوتين: أسترة ثم إرجاع الإستر. فالإسترات يمكن أن ترجع بعدد من الطرائق (الفقرة 22.20) المقبولة سواء في المختبر أم في الصناعة.

لقد رأينا أننا (الفقرة 5.19) نمتلك، في الحموض الكربوكسيلية المستحصلة من الدهون، وحدات طويلة السلسلة المستقيمة متاحة من أجل الاستخدام في الاصطناع العضوي، ويعد إرجاع هذه الحموض إلى كحولات (إما مباشرة أو كإسترات) خطوة جوهرية في الاستفادة من هذه المواد الأولية، حيث نستطيع أن نحضر، من الكحولات، كما نعلم، مجموعة من المركبات الأخرى (الفقرة 17.18). وبما أن الحموض ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون تكون متاحة فقط، فإنه يمكن، طبعاً، زيادة طول السلسلة ومن ثم تحضير مركبات ذات عدد فردي من الكربون، (كمصدر بديل للكحولات الأولية الطويلة المستقيمة انظر الفقرة 6.31).

مسألة 10.19 أوجز اصطناع المركبات التالية من حمض اللوريك (n–$C_{11}H_{23}COOH$، حمض دوديكانويك):

(أ) 1–برومو الدوديكان	(ز) نظامي ديسيل متيل الكيتون
(ب) حمض ثلاثي الديكانويك (حمض C_{13})	(ح) 2–الدوديكانول
(جـ) 1–تترادیکانول	(ط) حمض انديكانويك
(د) 1–الدوديكن	(ي) 2–رباعي الديكانول
(هـ) الدوديكان	(ك) 2–متيل–2–رباعي الديكانول
(و) 1–الدوديكين	

19.19 هلجنة الحموض الأليفاتية. الحموض المستبدلة

Halogenation of aliphatic acids. substituted acids

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية، بوجود كمية صغيرة من الفسفور، بلطف مع الكلور أو البروم وتعطي مركباً استبدل فيه هالوجين بهيدروجين –α. يدعى هذا التفاعل بتفاعل هيلي ـ فولهارد ـ زيلينسكي. ويعد ذا أهمية لأنه

انتقائي الناحية ـ هلجنة ـα فقط ـ وسهل الحدوث.

$$CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2,\,P} ClCH_2COOH \xrightarrow{Cl_2,\,P} Cl_2CHCOOH \xrightarrow{Cl_2,\,P} Cl_3CCOOH$$

$$CH_3CH_2COOH \xrightarrow{Br_2,\,P} CH_3CHBrCOOH \longrightarrow CH_3CBr_2COOH$$

$$CH_3CBr_2COOH \xrightarrow{Br_2,\,P}$$ لا يحدث استبدال آخر

تكون الوظيفة الجوهرية للفسفور تحويل قليل من الحمض إلى هاليد الحمض. وبهذه الصيغة يخضع كل جزيء من جزيئات الحمض، إن عاجلاً أو آجلاً، إلى هلجنة ـα. (سوف تعلل في المسألة 10.21، انتقائية الناحية regioselectivity للهلجنة وسنقترح سبباً لكون هاليد الحمض وليس الحمض نفسه هو الذي يخضع لهذا التفاعل).

$$P + X_2 \longrightarrow PX_3$$

$$RCH_2COOH + PX_3 \longrightarrow RCH_2COX$$

$$RCH_2COX + X_2 \longrightarrow RCH(X)COX + HX$$

$$RCH(X)COX + RCH_2COOH \rightleftarrows RCH(X)COOH + RCH_2COX$$

ـα هالو حمض

يخضع الهالوجين في هذه الحموض المهلجنة إلى إزاحة نوكليوفيلية وحذف أكثر مما يفعل ذلك في هاليدات الألكيل البسيطة (الفقرتان 7.5 و 13.8). لذلك تعد الهلجنة الخطوة الأولى في تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى العديد من الحموض الكربوكسيلية المستبدلة المهمة.

$$RCH(Br)COOH + NH_3 \text{ (زيادة كبيرة من)} \longrightarrow RCH(NH_2)COOH$$

حمض ـα مهلجن ⟶ حمض ـα أمينو

$$RCH(Br)COOH + NaOH \longrightarrow RCH(OH)COONa \xrightarrow{H^+} RCH(OH)COOH$$

حمض ـα هيدروكسي

$$RCH_2CH(Br)COOH + KOH\ (alc) \longrightarrow RCH{=}CHCOO^- \xrightarrow{H^+} RCH{=}CHCOOH$$

حمض α،β ـغير مشبع

وتستطيع هذه المتبادلات الجديدة أن تقوم بدورها بتفاعلاتها المميزة لها.

مسألة 11.19 تنبأ بالمنتج في كل من التفاعلات التالية:

(أ) $CH_2 = CH\ COOH + H_2 / Ni$

(ب) *trans*-$CH_3CH{=}CHCOOH + Br_2 / CCl_4$

(جـ) $C_6H_5CH(OH)CH_2COOH + H^+$ ، حرارة $\longrightarrow C_9H_8O_2$

(د) *o*-$HOOCC_6H_4CH_2OH + H^+$ ، حرارة $\longrightarrow C_8H_6O_2$

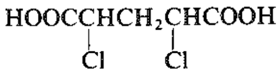
20.19 الحموض الثنائية الكربوكسيل Dicarboxylic acids

إذا كان المبادل زمرة كربوكسيلية ثانية، كان الحمض ثنائي الكربوكسيل. فعلى سبيل المثال:

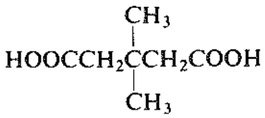
$HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$
حمض الأديبيك
حمض الهكسان ديويك

$HOOCCH_2CH_2COOH$
حمض السوكسينيك
حمض البوتان ديويك

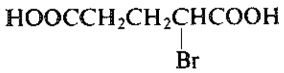
$HOOCCH_2COOH$
حمض المالونيك
حمض البروبان ديويك



حمض α،α-ثنائي كلورو الغلوتاريك
حمض 2،4-ثنائي كلورو البنتان ديويك



حمض β،β-ثنائي متيل الغلوتاريك
حمض 3،3-ثنائي متيل البنتان ديويك



حمض α-برومو الغلوتاريك
حمض 2-برومو البنتان ديويك

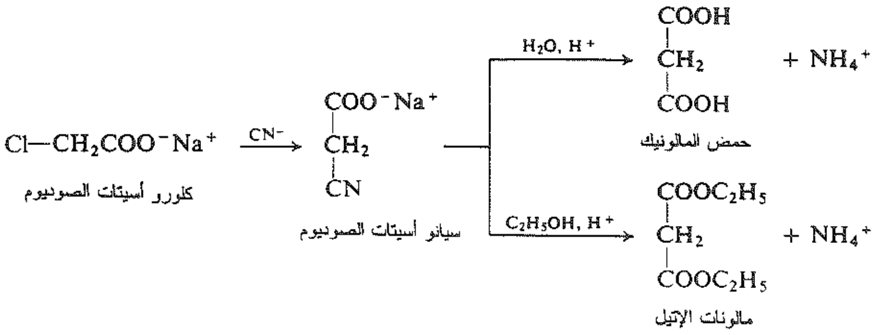
الجدول 4.19 : الحموض ثنائية الكربوكسيل

الاسم	الصيغة	ن.ا °س	الذوبانية غ/100غ H_2O عند 20°س	K_1	K_2
الأوكساليك	HOOC–COOH	189	9	5400×10^{-5}	5.2×10^{-5}
المالونيك	$HOOCCH_2COOH$	136	74	140×10^{-5}	0.2×10^{-5}
السوكسينيك	$HOOC(CH_2)_2COOH$	185	6	6.4×10^{-5}	0.23×10^{-5}
الغلوتاريك	$HOOC(CH_2)_3COOH$	98	64	4.5×10^{-5}	0.38×10^{-5}
الأديبيك	$HOOC(CH_2)_4COOH$	151	2	3.7×10^{-5}	0.39×10^{-5}
الماليك	*cis*-HOOCCH=CHCOOH	130.5	79	1000×10^{-5}	0.055×10^{-5}
الفوماريك	*trans*-HOOCCH=CHCOOH	302	0.7	96×10^{-5}	4.1×10^{-5}
الفتاليك	1,2–$C_6H_4(COOH)_2$	231	0.7	110×10^{-5}	0.4×10^{-5}
إيزو الفتاليك	1,3–$C_6H_4(COOH)_2$	348.5	0.01	24×10^{-5}	2.5×10^{-5}
التيرفتاليك	1,4–$C_6H_4(COOH)_2$	300 يتصعد	0.002	29×10^{-5}	3.5×10^{-5}

وقد تعرضنا سابقاً لحموض البنزين ثنائية الكربوكسيل، التي هي حموض الفتاليك (الفقرة 11.16).

تحضر معظم الحموض ثنائية الكربوكسيل باعتماد الطرائق المستخدمة في تحضير الحموض الأحادية الكربوكسيل. فحلمهة النتريل تعطي حمضاً أحادي الكربوكسيل وكذلك تعطـي حلمهـة ثنـائي نـتريل أو حـمـض سيانوكربوكسيليك حمضاً ثنائي الكربوكسيل؛ كما تعطي أكسدة متيل بنزين حمض البنزويك وتعطي أكسـدة ثنـائي متيـل البـنزين حمـض

الفثاليك. فعلى سبيل المثال:



مسألة 12.19 لماذا يحول حمض كلورو الأسيتيك إلى ملحه قبل معالجته بالسيانيد في التحضير المسطر أعلاه؟

مسألة 13.19 أوجز اصطناع: (أ) حمض البنتان ديويك من 1،3–البروبان ديول (المتاح من تخمير الغليسرول؛ (ب) حمض النونان ديويك من حمض مقرون–9–الأوكتا ديكنويك (حمض الأوليك المستحصل من الدهون)؛ (جـ) حمض السوكسينيك من 1،4–البوتان ديول (المتاح من الأسيتيلين والفورم ألدهيد).

تبدي الحموض الثنائية الكربوكسيل، على وجه العموم، السلوك الكيميائي نفسه الذي تبديه الحموض الأحادية الكربوكسيل. فمن الممكن تحضير مركبات فيها واحدة فقط من زمرتي الكربوكسيل تكون قد تحولت إلى مشتق؛ وكذلك يمكن تحضير مركبات تكون فيها زمرتا الكربوكسيل قد تحولتا إلى مشتقين مختلفين.

مسألة 14.19 تنبأ بمنتجات التفاعلات التالية:

(أ) حمض الأديبيك (146 غ) + إيتانول 95% (146 غ) + بنزين + حمض الكبريت المركز، 100°س

(ب) حمض الأديبيك (146 غ) + إيتانول 95% (50 غ) + بنزين + حمض الكبريت المركز، 100°س

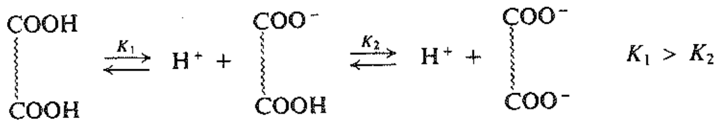
(جـ) حمض السوكسينيك + $LiAlH_4$

(د) حمض البنتان ديويك + 1 مول Br_2، P

(هـ) حمض التيرفثاليك + زيادة من $SOCl_2$

(و) حمض المالئيك (حمض مقرون–البوتان ديويك) + Br_2/CCl_4

مثل الحموض الأخرى المحتوية على أكثر من هيدروجين واحد قابل للتأين (H_2SO_4 و H_2CO_3 و H_3PO_4 الخ) يحدث تأين الزمرة الكربوكسيلية الثانية بسهولة أقل من تأين الأولى (قارن قيم K_1 مع قيم K_2 في الجدول 4.19). وتكون طاقة فصل أيون هيدروجين موجب من أنيون مزدوج الشحنة أكبر من طاقة فصله من أيون أحادي الشحنة.



مسألة 15.19 قارن حموضة (التأين الاول) حمض الأوكساليك مع حموضة حمض الفورميك؛ وحموضة حمض المالونيك مع حموضة حمض الأسيتيك. كيف تعلل هذه الفروق؟

مسألة 16.19 رتب حموض الأوكساليك والمالونيك والسوكسينيك والغلوتاريك حسب حموضتها (التأين الأول). كيف تعلل هذا الترتيب؟

تؤدي بعض تفاعلات الحموض الثنائية الكربوكسيل إلى نتائج غير عادية، ببساطة، بسبب وجود زمرتي كربوكسيل في كل جزيء (الفقرة 7.31)، على الرغم من أن التفاعلات الأخرى تكون بشكل جوهري نفس التفاعلات التي يخضع لها أي حمض كربوكسيلي. إضافة لذلك تخضع بعض الحموض الكربوكسيلية إلى تفاعلات خاصة معينة لا تكون ممكنة إلا بسبب كون زمرتي الكربوكسيل متوضعتين بطريقة خاصة بالنسبة لبعضهما (الفقرة 4.25).

مسألة 17.19 أعط بنية مستحبة لمنتج كل تفاعل من التفاعلات التالية:

(أ) حمض الأوكساليك + 1،2-الإيثان ديول ⟵ $C_4H_4O_4$

(ب) حمض السوكسينيك + حرارة ⟵ $C_4H_4O_3$

(جـ) حمض التيرفتاليك + 1،2-الإيثان ديول ⟵ بوليمر الداكرون $(C_{10}H_8O_4)_n$

21.19 تحليل الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التعديل

Analysis of carboxylic acids. Neutralization equivalent

تميز الحموض الكربوكسيلية من حموضتها، فهي تذوب في هيدروكسيد الصوديوم المائي. ويحرر التفاعل مع البيكربونات فقاعات من ثنائي أكسيد الكربون (انظر الفقرة 4.19).

(تكون الفينولات، الفقرة 9.24، أكثر حموضة من الماء ولكنها أقل حموضة بشكل ملحوظ من الحموض الكربوكسيلية؛ فهي تذوب في هيدروكسيد الصوديوم المائي لكنها لا تذوب في بيكربونات الصوديوم المائية. وتكون حموض السلفونيك أكثر حموضة حتى من الحموض الكربوكسيلية، لكنها تحتوي على الكبريت الذي يمكن كشفه بالتحليل العنصري.

حالما يميز مجهول على أنه حمض كربوكسيلي فإنه يحدد كحمض خاص اعتماداً على الأسس العادية لخواصه الفيزيائية والخواص الفيزيائية لمشتقاته التي هي على وجه العموم الأميدات (الفقرتان 11.20 و 7.23) والإسترات (الفقرة 15.20).

مسألة 18.19 وسع الجدول الذي نظمته في المسألة 18.18، ليشمل الحموض الكربوكسيلية.

يعد مكافئ التعديل: وهو الوزن المكافئ من الحمض كما هو محدد بالمعايرة بأساس عياري، مفيداً بشكل خاص في كل من تعيين الحموض المدروسة سابقاً وفي برهنة بنى الحموض الجديدة. تذاب عينة موزونة من الحمض في الماء أو في الكحول المائي ويقاس حجم الأساس العياري اللازم لتعديل المحلول. فعلى سبيل المثال، تحتاج عينة 0.224غ من حمض مجهول (ن.ا 139 - 140°س) إلى 13.6 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.104 مول لتعديل (نقطة نهاية الفينول فتالئين). وبما أن كل 1000 مل تحتوي 0.104 مكافئ، وبما أن عدد مكافئات الأساس اللازمة

يساوي عدد مكافئات الحمض الموجودة يكون:

$$\frac{13.6}{1000} \times 0.104$$ مكافئ حمض = 0.224 غ

ويكون:

$$0.224 \times \frac{1000}{13.6} \times \frac{1}{0.104} = 158$$ غ مكافئ واحد من الحمض

مسألة 19.19 أي من المركبين التاليين يمكن أن يكون الحمض المذكور فيما يلي: (أ) حمض أورتوكلورو بنزويك (ن.ا 141°س) أو (ب) حمض 2،6-ثنائي كلورو البنزويك (ن.ا 139°س)؟

مسألة 20.19 تحتاج عينة 0.187غ من حمض (ن.غ 203 - 205°س) إلى 18.7 مل من NaOH 0.0972 مول من أجل التعديل. (أ) ما هو مكافئ التعديل؟ (ب) أي من الحموض التالية يمكن أن يكون الحمض المذكور: حمض نظامي الكابرويك (ن.غ 205°س) أو حمض ميتوكسي الأسيتيك (ن.غ 203°س) أو حمض إيتوكسي الأسيتيك (ن.غ 206°س)؟

مسألة 21.19 (أ) ما هو عدد مكافئات الأساس التي تتعدل بمول واحد من حمض الفتاليك؟ ما هو مكافئ التعديل لحمض الفتاليك؟ (ب) ما هي العلاقة بين مكافئ التعديل وعدد الهيدروجينات الحمضية في جزيء من الحمض؟ (جـ) ما هو مكافئ التعديل لحمض 1،3،5-ثلاثي كربوكسيليك البنزين؟ ولحمض الميليتيك، $C_6(COOH)_6$؟

تميز الأملاح المعدنية للحمض الكربوكسيلي من الحقائق التالية: (أ) تترك ثمالة عندما تسخن بقوة (تجربة الاحتراق)؛ (ب) تتفكك في درجات عالية جداً من الحرارة بدلاً من انصهارها؛ وتتحول إلى حمض كربوكسيلي عندما تعالج بحمض معدني ممدد.

مسألة 22.19 كانت الثمالة المتبقية عند حرق ملح الصوديوم لحمض كربوكسيلي بيضاء وذوابة في الماء وتحول عباد الشمس الرطب إلى الأزرق، وتفاعلت مع حمض الهيدروكلوريك الممدد مع تشكل فقاعات. ما هو التركيب الكيميائي المحتمل لهذا الملح؟

22.19 التحليل الطيفي للحموض الكربوكسيلية تحت الأحمر

Spectroscopic analysis of carboxylic acids

تتألف الزمرة الكربوكسيلية من زمرة كربونيلية (C=O) وزمرة هيدروكسيلية (OH–)، ويعكس الطيف تحت الأحمر للحموض الكربوكسيلية كلا هاتين الوحدتين البنيويتين.

فمن أجل الحموض المرتبطة بروابط هيدروجينية (الديميرية) يعطي امتطاط O–H عصابة قوية وعريضة في المجال 2500 - 3000 سم$^{-1}$ (انظر الشكل 6.19).

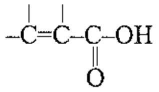
امتطاط O–H، قوي وعريض

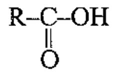
COOH– والإينولات 2500 - 3000 سم$^{-1}$

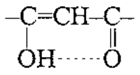
ROH و ArOH 3200 - 3600سم$^{-1}$

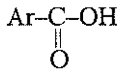
نصادف ثانية في حالة الحموض امتصاصاً يعزى إلى امتطاط الزمرة الكربونيلية. وكما رأينا في الألدهيدات والكيتونات (الفقرة 23.18) تظهر هذه العصابة القوية في مجال خال، على وجه العموم، من امتصاص قوي آخر وتعطي بتواترها الدقيق معلومات أكثر عن البنية. فمن أجل الحموض المرتبطة بروابط هيدروجينية تظهر عصابة C=O قرب 1700 سم$^{-1}$.

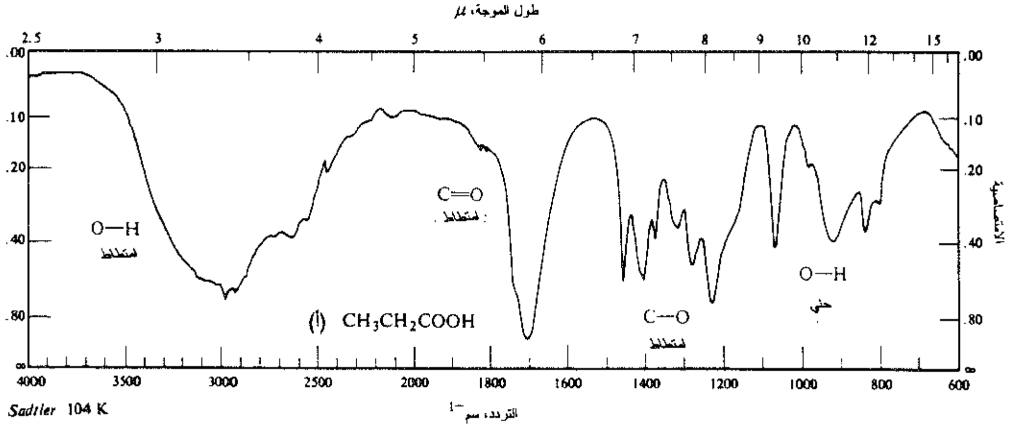
امتطاط C=O، قوي

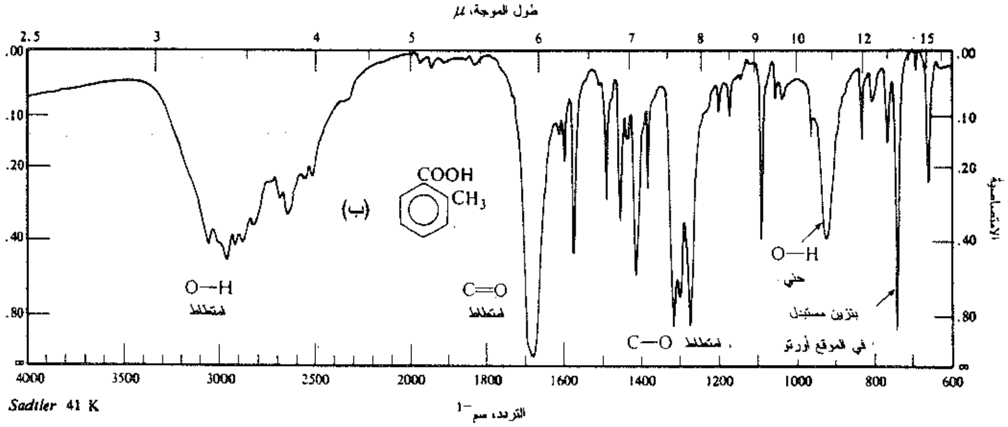

1680 - 1700 سم$^{-1}$


1700 - 1725 سم$^{-1}$


(إينولات)
1540 - 1640 سم$^{-1}$


1680 - 1700 سم$^{-1}$





الشكل 6.19 : طيف تحت الأحمر لـ (أ) حمض البروبيونيك و (ب) حمض أورتو التولويك

تظهر الحموض أيضاً عصابة امتصاص C–O قرب 1250 سم$^{-1}$ (قارن مع الكحولات، الفقرة 6.17 والإيترات، الفقرة 7.17). وعصائب توافق حني O-H قرب 1400 سم$^{-1}$ و 920سم$^{-1}$ (عريضة).

كذلك تظهر الإينولات امتصاصي O–H و C=O كليهما؛ ويمكن تمييز هذه الامتصاصات بالتواتر الخاص لعصابة C=O. وتظهر الألدهيدات والكيتونات والإسترات امتصاصاً كربونيلياً لكن عصابة الـ O–H تكون مفقودة. (انظر الجدول 3.20 لمقارنة مركبات أكسجينية معينة).

NMR إن السمة البارزة لطيف NMR للحمض الكربوكسيلي هي امتصاص بروتون COOH– بعيداً في الحقل المنخفض (10.5 ــ δ12). (قارن هذا الامتصاص مع امتصاص البروتون الحمضي للفينولات، ArOH، في الفقرة 17.24).

CMR نرى في طيف **CMR** للحمض الكربوكسيلي الامتصاص البعيد في الحقل المنخفض لكربون الكربونيل، 165 ـ δ185. وهذا هو المجال العام نفسه للمشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية لكنه أعلى قليلاً من امتصاص الألدهيدات والكيتونات.

مسائل

1. أعط الأسماء الشائعة وأسماء الـ IUPAC للحموض الكربوكسيلية المشبعة المستقيمة السلسلة المحتوية على الأعداد التالية من ذرات الكربون: 1، 2، 3، 4، 5، 6، 8، 10، 12، 16، 18.

2. أعط الصيغة البنيوية واسم آخر، كلما أمكن لكل مما يلي:

(أ) حمض إيزو الفاليريك — (ي) حمض إيزو الفتاليك
(ب) حمض ثلاثي متيل الأسيتيك — (ك) حمض التيرفتاليك
(جـ) حمض α ,β–ثنائي متيل الكابرويك — (ل) حمض بارا هيدروكسي البنزويك
(د) حمض 2–متيل–4–إتيل الأوكتانويك — (م) α–متيل بوتيرات البوتاسيوم
(هـ) حمض فنيل الأسيتيك — (ن) 2–كلوروبروبانوات المغنزيوم
(و) حمض فنيل البوتيريك — (س) حمض الماليك
(ز) حمض الأديبيك — (ع) حمض α،α′–ثنائي برومو السوكسينيك
(ح) حمض بارا التولويك — (ف) إيزو البوتيرونتريل
(ط) حمض الفتاليك — (ص) 2،4–ثنائي نترو البنزونتريل

3. اكتب معادلات تبين كيف أن كلاً من المركبات التالية يمكن أن يحول إلى حمض البنزويك.

(أ) التولوين — (د) كحول البنزيل
(ب) برومو البنزين — (هـ) بنزو ثلاثي الكلوريد
(جـ) البنزونتريل — (و) الأسيتوفينون (إرشاد: انظر الفقرة 21.18)

4. اكتب معادلات تبين كيف أن كلاً من المركبات التالية يمكن أن يحول إلى حمض نظامي البوتيريك:

(أ) كحول نظامي البوتيل — (جـ) كحول نظامي البروبيل (طريقة ثانية)
(ب) كحول نظامي البروبيل — (د) متيل نظامي بروبيل الكيتون

أي طريقة من الطرائق السابقة يمكن استخدامها لتحضير حمض ثلاثي متيل الأسيتيك؟

5. اكتب معادلات تبين كيف أن رباعي هيدرو الفوران يمكن أن يحول إلى:

(أ) حمض السوكسينيك (ب) حمض الغلوتاريك (جـ) حمض الأديبيك

6. اكتب معادلات تبين تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) حمض البنزويك مع:

(أ)	KOH	(ي)	PCl_3
(ب)	Al	(ك)	$SOCl_2$
(جـ)	CaO	(ل)	Br_2 / Fe
(د)	Na_2CO_3	(م)	$Br_2 + P$
(هـ)	NH_3 (مائي)	(ن)	HNO_3 / H_2SO_4
(و)	Ni، H_2، 20°س، 1 جو	(س)	حمض الكبريت المدخن
(ز)	$LiAlH_4$	(ع)	CH_3Cl، $AlCl_3$
(ح)	$KMnO_4$ الساخن	(ف)	كحول نظامي البروبيل، H^+
(ط)	PCl_5		

7. أجب عن المسألة 6 من أجل حمض نظامي الفاليريك.

8. اكتب معادلات تبين كيف أن حمض إيزو البوتيريك يمكن أن يحول إلى كل مما يلي، باستخدام أي كواشف لازمة:

(أ)	إيزوبوتيرات الإتيل	(د)	إيزوبوتيرات المغنزيوم
(ب)	كلوريد إيزو البوتيريل	(هـ)	كحول الإيزوبوتيل
(جـ)	الإيزوبوتير أميد		

9. اكتب معالدلات تبين فيها جميع خطوات تحويل حمض البنزويك إلى:

(أ)	بنزوات الصوديوم	(هـ)	بنزوات بارا التوليل
(ب)	كلوريد البنزويل	(و)	بنزوات ميتا برومو الفنيل
(جـ)	البنزاميد	(ز)	كحول البنزيل
(د)	بنزوات نظامي البروبيل		

10. اكتب معادلات تبين كيف أن حمض فنيل الأسيتيك يمكن أن يحول إلى كل مما يلي باستخدام أي كواشف لازمة:

(أ)	فنيل أسيتات الصوديوم	(ز)	كحول β-فنيل الإتيل
(ب)	فنيل أسيتات الإتيل	(ح)	حمض α-بروموفنيل الأسيتيك
(جـ)	كلوريد فنيل الأسيتيل	(ط)	حمض α-أمينو فنيل الأسيتيك
(د)	فنيل الأسيتاميد	(ي)	حمض α- هيدروكسي فنيل الأسيتيك
(هـ)	حمض بارا بروموفنيل الأسيتيك	(ك)	حمض فنيل المالونيك
(و)	حمض بارا نتروفنيل الأسيتيك		$C_6H_5CH(COOH)_2$

11. أكمل ما يلي معطياً بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة:

(أ) $C_6H_5CH{=}CHCOOH + KMnO_4 + OH^-$ + حرارة

(ب) $p\text{–}CH_3C_6H_4COOH + HNO_3 + H_2SO_4$

(جـ) حمض السوكسينيك + $LiAlH_4$، متبوعاً بـ H^+

(د) $C_6H_5COOH + C_6H_5CH_2OH + H^+$

(هـ) منتج (د) + $HNO_3 + H_2SO_4$

(و) حمض نظامي البوتيريك + P، Br_2

(ز) $cyclo\text{–}C_6H_{11}MgBr + CO_2$، متبوعاً بـ H_2SO_4

(ح) منتج (ز) + $C_2H_5OH + H^+$

(ط) منتج (ز) + $SOCl_2$ + حرارة

(ي) $m\text{–}CH_3C_6H_4OCH_3 + KMnO_4 + OH^-$

(ك) المسيتيلين + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$

(ل) حمض إيزو البوتيريك + كحول إيزو البوتيل + H^+

(م) حمض الساليسيليك ($o\text{–}HOC_6H_4COOH$) + Fe، Br_2

(ن) أسيتات الصوديوم + بارا بروميد نترو البنزيل

(س) حمض اللينولينيك + زيادة من Ni، H_2

(ع) حمض الأوليك+ $KMnO_4$، حرارة

(ف) حمض اللينوليك + O_3 ، ثم Zn، H_2O

(ص) حمض البنزويك ($C_7H_6O_2$) + حرارة، ضغط، Ni، H_2 ⟵ $C_7H_{12}O_2$

(ق) حمض البنزويك + 1،2–الإيثان ديول + H^+ ⟵ $C_{16}H_{14}O_4$

(ر) حمض الفتاليك + كحول الإتيل + H^+ ⟵ $C_{12}H_{14}O_4$

(ش) حمض الأوليك + Br_2 / CCl_4

(ت) منتج (ش) + KOH (كحولي)

(ض) حمض الأوليك + HCO_2OH

12. أوجز الاصطناع المخبري الممكن للمركبات الموسومة التالية مستخدماً $Ba^{14}CO_3$ أو $^{14}CH_3OH$ مصدراً لـ ^{14}C.

(أ) $CH_3CH_2CH_2{}^{14}COOH$ (جـ) $CH_3{}^{14}CH_2CH_2COOH$

(ب) $CH_3CH_2{}^{14}CH_2COOH$ (د) $^{14}CH_3CH_2CH_2COOH$

13. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من التولوين وأي كواشف أليفاتية أو لاعضوية لازمة.

(أ) حمض البنزويك (جـ) حمض بارا التولويك

(ب) حمض فنيل الأسيتيك (د) حمض ميتا كلورو البنزويك

(هـ) حمض بارا كلورو البنزويك
(و) حمض بارا بروموفنيل الأسيتيك
(ز) حمض α–كلوروفنيل الأسيتيك

14. أوجز الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين والتولوين والكحولات ذات الأربع ذرات كربون أو أقل، مستخدماً أي كواشف لاعضوية لازمة.

(أ) إتيل بوتيرات α–المتيل
(ب) كلوريد 3،5–ثنائي نترو البنزويل
(جـ) حمض α–أمينو بارا بروموفنيل الأسيتيك
(د) حمض α–هيدروكسي البروبيونيك
(هـ) $p\text{–}HO_3SC_6H_4COOH$
(و) حمض 2–البنتنويك
(ز) بارا التولواميد
(ح) بنزوات نظامي الهكسيل
(ط) حمض 3–برومو–4–متيل البنزويك
(ي) حمض α–متيل فنيل الأسيتيك
(ك) حمض 2–برومو–4–نترو البنزويك
حمض 1،2،4–بنزين ثلاثي الكربوكسيليك

15. من دون الرجوع إلى الجداول، رتب المركبات في كل مجموعة حسب حموضتها:

(أ) حمض البوتانويك، حمض 2–برومو البوتانويك، حمض 3–برومو البوتانويك، حمض 4–برومو البوتانويك.

(ب) حمض البنزويك، حمض بارا كلورو البنزويك، حمض 2،4–ثنائي كلورو البنزويك، حمض 2،4،6–ثلاثي كلورو البنزويك.

(جـ) حمض البنزويك، حمض بارا نترو البنزويك، حمض بارا التوليك.

(د) حمض α–كلوروفنيل الأسيتيك، حمض بارا كلوروفنيل الأسيتيك، حمض فنيل الأسيتيك، حمض α– فنيل البروبيونيك.

(هـ) حمض بارا نترو البنزويك، حمض بارا نتروفنيل الأسيتيك، حمض β–(بارا نتروفنيل) البروبيونيك.

(و) حمض الأسيتيك، الأسيتيلين، الأمونيا، الإيتان، الإيتانول، حمض الكبريت، الماء.

(ز) حمض الأسيتيك، حمض المالونيك، حمض السوكسينيك.

16. رتب الأملاح أحادية الصوديوم للحموض في المسألة 15(و) حسب أساسيتها.

17. يمكن فصل المركبين الصلبين غير الذوابين في الماء، حمض البنزويك وحمض أورتو كلورو البنزويك بالمعالجة بمحلول مائي من فورمات الصوديوم. ما هو التفاعل الحادث؟ (إرشاد: انظر إلى قيم K_a في الجدول 3.19).

18. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها في التفاعل المشار إليه:

(أ) الأسترة بحمض البنزويك: كحول ثانوي البوتيل، الميتانول، كحول ثالثي البنتيل، كحول نظامي البروبيل.

(ب) الأسترة بكحول الإتيل: حمض البنزويك، حمض 2،6–ثنائي متيل البنزويك، حمض أورتو التوليك.

(جـ) الأسترة بالميتانول: حمض الأسيتيك، حمض الفورميك، حمض إيزو البوتيريك، حمض البروبيونيك، حمض ثلاثي متيل الأسيتيك.

19. أعط الصيغ الكيميائية الفراغية للمركبات A ـ F:

(أ) حمض β–برومو البوتيريك الراسيمي + مولاً واحد Br_2، P ⟵ B + A

(ب) حمض الفوماريك + HCO_2OH ⟵ $C(C_4H_6O_6)$

(جـ) 1،4–حلقي الهكساديئن + $CHBr_3$ / t-BuOK ⟵ $D(C_7H_8Br_2)$

$KMnO_4 + D$ ⟵ $E(C_7H_8Br_2O_4)$

$Ni, H_2 + E$ (أساس) ⟵ $F(C_7H_{10}O_4)$

20. أعط بنى المركبات G – J:

الأسيتيلين + CH_3MgBr ⟵ $CH_4 + G$

$CO_2 + G$ ⟵ H $\xleftarrow{H^+}$ $I(C_3H_2O_2)$

I $\xleftarrow{HgSO_4 ،H_2SO_4 ،H_2O}$ $J(C_3H_4O_3)$

$KMnO_4 + J$ ⟵ $CH_2(COOH)_2$

21. اشرح الاختبارات الكيميائية البسيطة (غير تغير لون الكاشف) التي تفيد في التمييز بين:

(أ) حمض البروبيونيك وكحول نظامي البنتيل.

(ب) حمض إيزو الفاليريك ونظامي الأوكتان.

(جـ) نظامي بوتيرات الإتيل وحمض إيزو البوتيريك.

(د) كلوريد البروبيونيل وحمض البروبيونيك.

(هـ) حمض بارا أمينو البنزويك والبنزأميد.

(و) $C_6H_5CH{=}CHCOOH$ و $C_6H_5CH{=}CHCH_3$.

اذكر بدقة ماذا تفعل وماذا ترى.

22. اذكر كيف تفصل المزائج التالية بوسائل كيميائية مسترجعاً كل مكون بشكل نقي معقول:

(أ) حمض الكابرويك وكابروات الإتيل.

(ب) إيتر ثنائي نظامي البوتيل وحمض البوتيريك.

(جـ) حمض إيزو البوتيريك و 1–الهكسانول.

(د) بنزوات الصوديوم وثلاثي فنيل الميتانول.

اذكر بدقة ماذا تفعل وماذا ترى.

23. مركب مجهول يعتقد أنه واحد من المركبات التالية. اشرح كيفية ايجاد أن يكون فعلاً أحد تلك الاحتمالات، استخدم اختبارات كيميائية بسيطة عندما يكون ذلك ممكناً؛ واستخدم طرائق كيميائية أكثر تطوراً مثل الهدرجة الكمية أو التشطر أو مكافئ التعديل، الخ. عندما يكون ذلك ضرورياً. استخدم أي جداول ثوابت فيزيائية لازمة.

(أ) حمض الأكريليك ($CH_2{=}CHCOOH$، ن.غ 142°س) وحمض البروبيونيك (ن.غ 141°س)

(ب) حمض الماندليك ($C_6H_5CHOHCOOH$، ن.ا 120°س) وحمض البنزويك (ن.ا 122°س)

(جـ) حمض أورتو كلورو البنزويك (ن.ا 141°س) وحمض ميزو الطرطريك (ن.ا 140°س) وحمض ميتا نترو البنزويك (ن.ا 141°س) وحمض السوبيريك ($HOOC(CH_2)_6COOH$، ن.ا 144°س)

(د) حمض كلورو الأسيتيك (ن.غ 189°س) وحمض α–كلورو البروبيونيك (ن.غ 186°س) وحمض ثنائي كلورو

الأسيتيك (ن. غ 194°س) وحمض نظامي الفاليريك (ن. غ 187°س)

(هـ) حمض 3–نترو الفتاليك (ن.ا 220°س) وحمض 2،4،6–ثلاثي نترو البنزويك (ن.ا 220°س)

(و) حمض بارا كلورو البنزويك (ن.ا 242°س) وحمض بارا نترو البنزويك (ن.ا 242°س) وحمض أورتو نترو السيناميك (o–$O_2NC_6H_4CH=CHCOOH$، ن.ا 240°س).

(ز) المركبات التالية، التي تغلي جميعها ضمن درجات قريبة من بعضها بعضاً:

أورتو كلورو الأنيسول	إيزو الديورين
β–كلورو الستيرين	اللينالول (انظر المسألة 30 من مسائل نهاية الفصل 17).
بارا كريزيل إتيل الإيتر	حمض 4–متيل البنتانويك
مقرون الديكالين (انظر المسألة 6 من مسائل نهاية الفصل 13).	كلوريد α–فنيل الإتيل
2،4–ثنائي كلورو التولوين	أورتو التولويدين (o–$CH_3C_6H_4NH_2$)

24. يعطي حمض التروبيك (المستحصل من الالكالويد أتروبين، الذي وجد في النبات المميت المسمى عنب الثعلب أو حشيشة ست الحسن أتروبا بيلادونا)، $C_9H_{10}O_3$، اختباراً إيجابياً مع CrO_3 / H_2SO_4 ويتأكسد بمحلول $KMnO_4$ الساخن إلى حمض البنزويك. يتحول حمض التروبيك إلى حمض الهيدراتروبيك وفق السياق التالي:

$$\text{حمض التروبيك} \xrightarrow{HBr} C_9H_9O_2Br \xrightarrow{OH^-} C_9H_8O_2 \ \text{(حمض الأتروبيك)}$$

$$\text{حمض الأتروبيك} \xrightarrow{H_2 \text{، } Ni} \text{حمض الهيدراتروبيك} \ (C_9H_{10}O_2)$$

(أ) ما هي البنية أو البنى الممكنة، عند هذه النقطة، لحمض الهيدراتروبيك؟ لحمض التروبيك؟

(ب) عندما يعالج كلوريد α–فنيل الإتيل بالمغنزيوم في الإيتر ويصب المحلول الناتج فوق الجليد الجاف ثم يحمض المزيج يحصل على حمض يمتلك أميده نقطة الانصهار نفسها التي تعود إلى أميد حمض الهيدراتروبيك. ولا يظهر تعيين نقطة انصهار مختلطة انخفاضاً. والآن ما هي بنية حمض الهيدراتروبيك؟ وما هي بنية حمض التروبيك؟

25. اذكر البنية أو البنى التي تتوافق مع المجموعات التالية من معطيات NMR البروتوني:

(أ) $C_3H_5ClO_2$
- أ ثنائية δ 1.73 , 3H
- ب رباعية δ 4.47 , 1H
- جـ أحادية δ 11.22 , 1 H

(ب) $C_3H_5ClO_2$
- أ أحادية، δ 3.81 , 3H
- ب أحادية، δ 4.08 , 2H

(جـ) $C_4H_7BrO_2$
- أ ثلاثية، δ 1.30 , 3H
- ب أحادية، δ 3.77 , 2H
- جـ رباعية، δ 4.23 , 2H

(د) $C_4H_7BrO_2$
- أ ثلاثية، δ 1.08 , 3H
- ب خماسية، δ 2.07 , 2H
- جـ ثلاثية، δ 4.23 , 1H
- د أحادية δ 10.97 , 1H

(هـ) $C_4H_8O_3$
- أ ثلاثية، δ 1.27 , 3H
- ب رباعية، δ 3.66 , 2H
- جـ أحادية، δ 4.13 , 2H
- د أحادية، δ10.95 , 1H

26. قارن حمض البنزويك مع بنزوات الصوديوم بالنسبة لـ:

(أ) التطايرية

(ب) نقطة الانصهار

(جـ) الذوبانية في الماء

(د) الذوبانية في الإيتر

(هـ) درجة تأين الصلب

(و) درجة التأين في الماء

(ز) الحموضة الأساسية

هل تعتمد هذه المقارنة، على وجه العموم، للحموض وأملاحها؟

27. أي من المركبات التالية (إذا كان ثمة أي منها) يمكن أن يؤدي إلى أطياف تحت الأحمر المبينة في الشكل 7.19؟

حمض نظامي البوتيريك

حمض الكروتونيك ($CH_3CH{=}CHCOOH$)

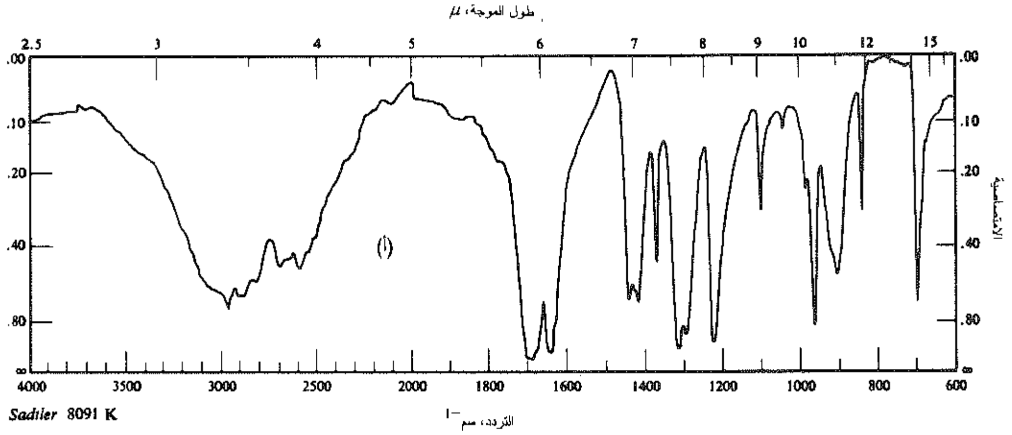
حمض الماليك ($HOOCCHOHCH_2COOH$)

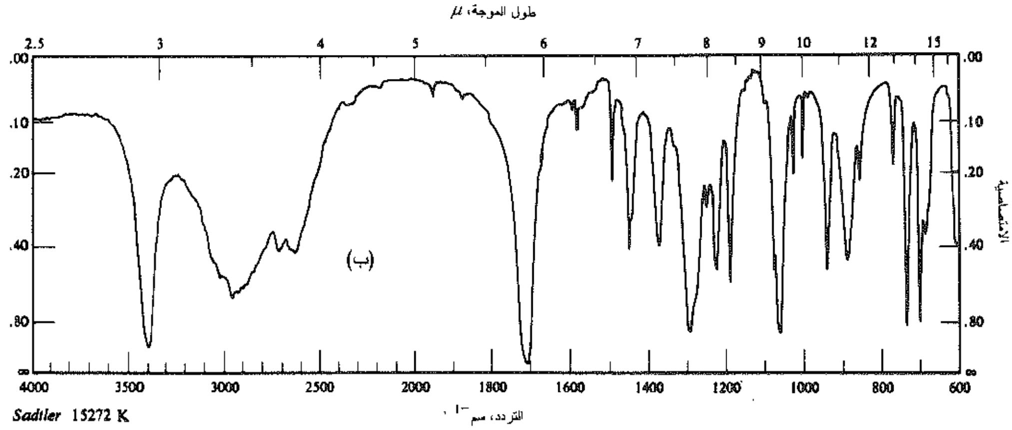
حمض البنزويك

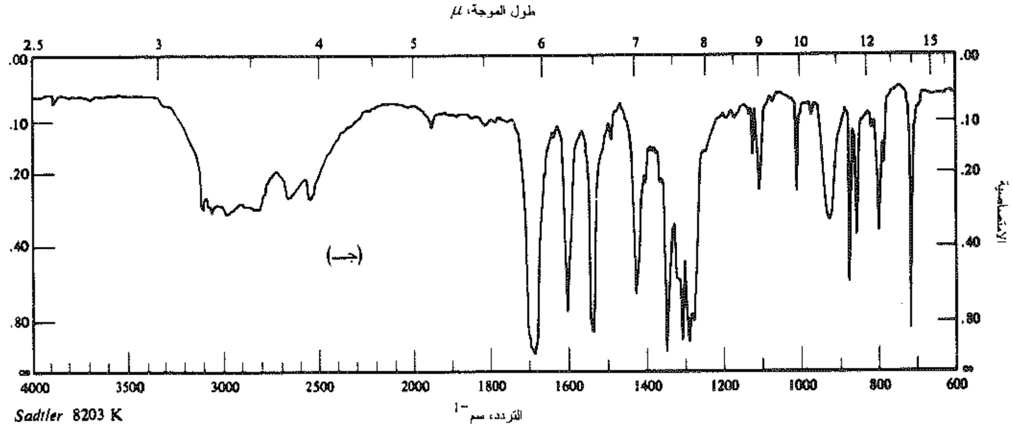
حمض بارا نترو البنزويك

حمض الماندليك ($C_6H_5CHOHCOOH$)

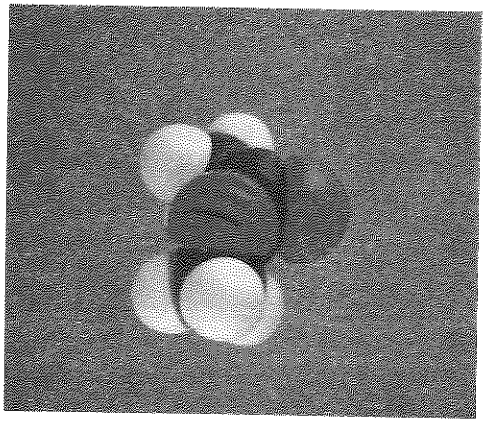
كحول بارا نترو البنزيل







الشكل 7.19 : أطياف تحت الأحمر (للمسألة 27)



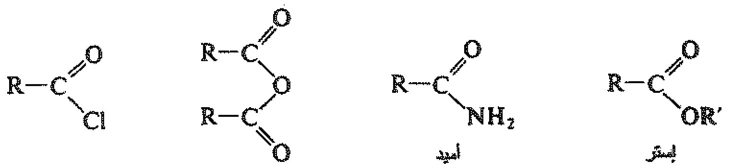
20

المشـتقات الوظيفيـــة للحمـــوض الكربوكسيلية
Functional Derivatives of Carboxylic Acids

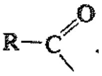
الاستبدال النوكليوفيلي الأسيلي
Nucleophilic Acyl Substitution

1.20 البنية Structure

ثمة عدد من الطوائف الكيميائية المرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالحموض الكربوكسيلية وببعضها بعضـاً تعرف **بالمشـتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية**: كلوريدات الحموض والأنهيدريدات والأميدات والإسترات. وهذه المشـتقات هـي مركبات قد استبدل فيها $-Cl$ و $-OOCR$ و $-NH_2$ و $-OR'$ بـ $-OH$ الزمرة الكربوكسيلية.



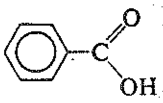
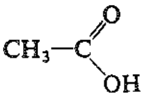
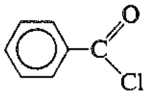
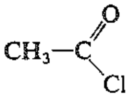
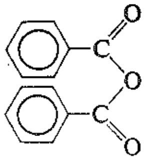
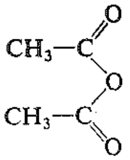
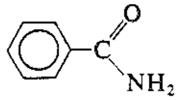
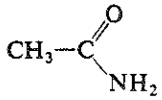
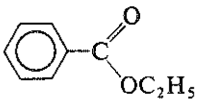
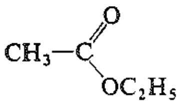
كلوريد حمض — أنهيدريد — أميد — إستر

وتحتوي جميعها على زمرة أسيل. 

يكون مشتق الحمض، مثل الحمض الذي يتعلق به، اليفاتيا او عطريا، مستبدلا أو غير مستبدل؛ وتبقى خواص الزمرة الوظيفية، جوهرياً، هي نفسها مهما كانت بنية بقية الجزيء.

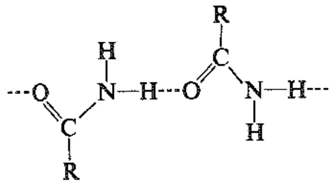
2.20 التسمية Nomenclature

تؤخذ أسماء مشتقات الحمض بطريقة بسيطة، إما من الاسم الشـائع أو مـن اسـم IUPAC للحمـض الكربوكسـيلي الموافق. فعلى سبيل المثال:

	 حمض البنزويك	 حمض الأسيتيك حمض الإيتانويك
تغيير: -يك إلى -يل وحمض إلى كلوريد	 كلوريد البنزويل	 كلوريد الأسيتيل كلوريد الإيتانويل
حمض إلى أنهيدريد	 ا أنهيدريد البنزويك	 أنهيدريد الأسيتيك أنهيدريد الإيتانويك
حذف حمض من الاسم الشائع وتغيير -يك إلى أميد (أو حذف حمض من اسم IUPAC وتغيير -ويك إلى أميد)	 بنزاميد	 أسيتاميد إيتاناميد
حذف حمض وتغيير -يك إلى-ات متبوعة باسم الزمرة الكحولية أو الفينولية	 بنزوات الإيتيل	 أسيتات الإتيل إيتانوات الإتيل

3.20 الخواص الفيزيائية Physical properties

يجعل وجود الزمرة C=O مشتقات الحموض مركبات قطبية. فكلوريدات الحموض والأنهيدريدات (الجدول 1.20) والإسترات (الجدول 2.20) تمتلك نقاط غليان هي تقريباً نفس نقاط غليان الألدهيدات أو الكيتونات التي لها وزن جزيئي يمكن مقارنته بالوزن الجزيئي للمركبات السالفة الذكر (انظر الفقرة 3.18). كما تمتلك الأميدات (الجدول 1.20) نقاط غليان مرتفعة ارتفاعاً ملحوظاً وذلك لأنها قادرة على تشكيل ربط هيدروجيني بين جزيئي قوي.



ويتراوح حد الذوبانية في الماء من ثلاث إلى خمس ذرات كربونية في حالة الإسترات ومن خمس إلى ست ذرات كربونية في حالة الأميدات، لكن مشتقات الحموض تكون ذوابة في المذيبات العضوية العادية.

وتمتلك الإسترات الطيارة روائح مميزة خاصة مستحبة، وهي تستخدم، في أغلب الأحيان، في تحضير العطور

والمنكهات الاصطناعية. كما تمتلك كلوريدات الحموض روائح حادة ومخرشة تعزى، جزئياً على الأقل، إلى سهولة حلمهتها وتحولها إلى HCl والحموض الكربوكسيلية.

الجدول 1.20 : كلوريدات الحموض والأنهيدريدات والأميدات

الاسم	ن.ا °س	ن.غ °س	الاسم	ن.ا °س	ن.غ °س
كلوريد الأسيتيل	112−	51	أنهيدريد السوكسينيك	120	—
كلوريد البروبيونيل	94−	80	أنهيدريد المالئيك	60	—
كلوريد نظامي البوتيريل	89−	102	الفورماميد	3	200 تفكك
كلوريد نظامي الفاليريل	110−	128	الأسيتاميد	82	221
كلوريد الستيرويل	23	215[15]	البروبيوناميد	79	213
كلوريد البنزويل	1−	197	نظامي البوتيراميد	116	216
كلوريد بارا نترو البنزويل	72	154[15]	نظامي الفاليراميد	106	232
كلوريد 3،5−ثنائي نترو البنزويل	74	196[12]	الستيراميد	109	251[12]
أنهيدريد الأسيتيك	73−	140	البنزاميد	130	290
أنهيدريد الفتاليك	131	284	السوكسيناميد	126	—
			الفتالاميد	238	—

4.20 الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي. دور الزمرة الكربونيلية

Nucleophilic acyl substitution. Role of the carbonyl group

سيكون مساعداً لنا، قبل تناول كل نوع من مشتقات الحموض على حدة، وضع نماذج عامة معينة نستطيع مطابقة الحقائق الإفرادية الضخمة معها.

يحضر كل مشتق دائماً تقريباً ـ بطريقة مباشرة أو غير مباشرة ـ من الحمض الكربوكسيلي الموافق ويمكن أن يحول بسهولة إلى الحمض الكربوكسيلي بحلمهة بسيطة. وتتضمن معظم كيمياء مشتقات الحموض تحول الواحد إلى الآخر وإلى الحمض الوالد. كما أن كل مشتق يمتلك تفاعلات مميزة معينة خاصة به.

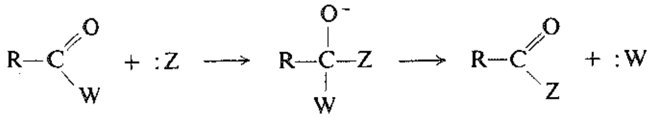
وتحتوي مشتقات الحموض الكربوكسيلية، مثل الحموض نفسها، على زمرة كربونيلية C=O. وتبقى هذه الزمرة موجودة في منتجات معظم التفاعلات التي تخضع لها هذه المركبات ولا تتعرض نفسها لأي تغييرات دائمة، لكنها تحدد بوجودها في الجزيء التفاعلي المميز لهذه المركبات وهي تعد مفتاح فهم كيميائها.

وتقوم الزمرة الكربونيلية، هنا أيضاً، كما في الألدهيدات والكيتونات بوظيفتين: (أ) تقدم موضعاً للهجوم النوكليوفيلي و (ب) تزيد من حموضة الهيدروجينات المرتبطة إلى الكربون ألفا.

(سنناقش التفاعلات الناجمة عن حموضة الهيدروجينات−α في الفقرات 11.21 ـ 12.21 و 1.25 ـ 3.25).

تخضع مركبات الأسيل ـ الحموض الكربوكسيلية ومشتقاتها ـ على نحو نموذجي إلى استبدال نوكليوفيلي تزاح من خلاله الزمر OH− أو Cl− أو OOCR− أو NH_2− أو OR′− بوساطة بعض الزمر الأساسية الأخرى. ويحدث هذا

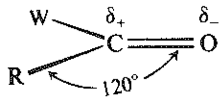
الاستبدال بسهولة أكبر بكثير مما هو عند ذرة الكربون المشبعة، وفعلاً لا يحدث العديد من هـذه الاستبدالات، مطلقاً عادة، عند غياب الزمرة الكربونيلية كما في إزالة NH_2– بوساطة OH–، على سبيل المثال:



$$—W = —OH, —Cl, —OOCR, —NH_2, —OR'$$

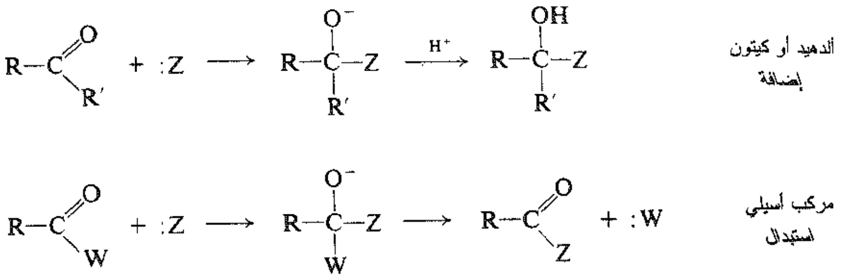
دعونا نعود إلى الزمرة الكربونيلية من أجل تعليل خواص مركبات الأسيل. لقـد أخذنـا هـذه الزمـرة بالحسبان عنـد دراستنا للألدهيدات والكيتونات (الفقرتان 1.18 و 7.18) ونعرف ماذا تشبه هذه الزمـرة ومـاذا نتوقـع منهـا، علـى وجـه العموم.

يرتبط الكربون الكربونيلي مع ثلاث ذرات أخرى بروابط σ: وبما أن هذه الروابط تستخدم المـدارات sp^2 (الفقـرة 10.1) فهي تقع في مستو واحد وبعيدة عن بعضها بعضاً بـ 120°. ويتداخل المدار p المتبقي عند الكربون مع المـدار p العائد للأكسجين ويشكلان رابطة π؛ إذاً يكون الكربـون والأكسـجين مرتبطيـن برابطـة مزدوجـة. ويكـون الجـزء مـن الجزيء المحيط مباشرة بالكربون الكربونيلي منبسطاً؛ يقع الأكسجين والكربون الكربونيلي والذرتان المرتبطتان مباشرة إلى الكربون الكربونيلي في مستو واحد:



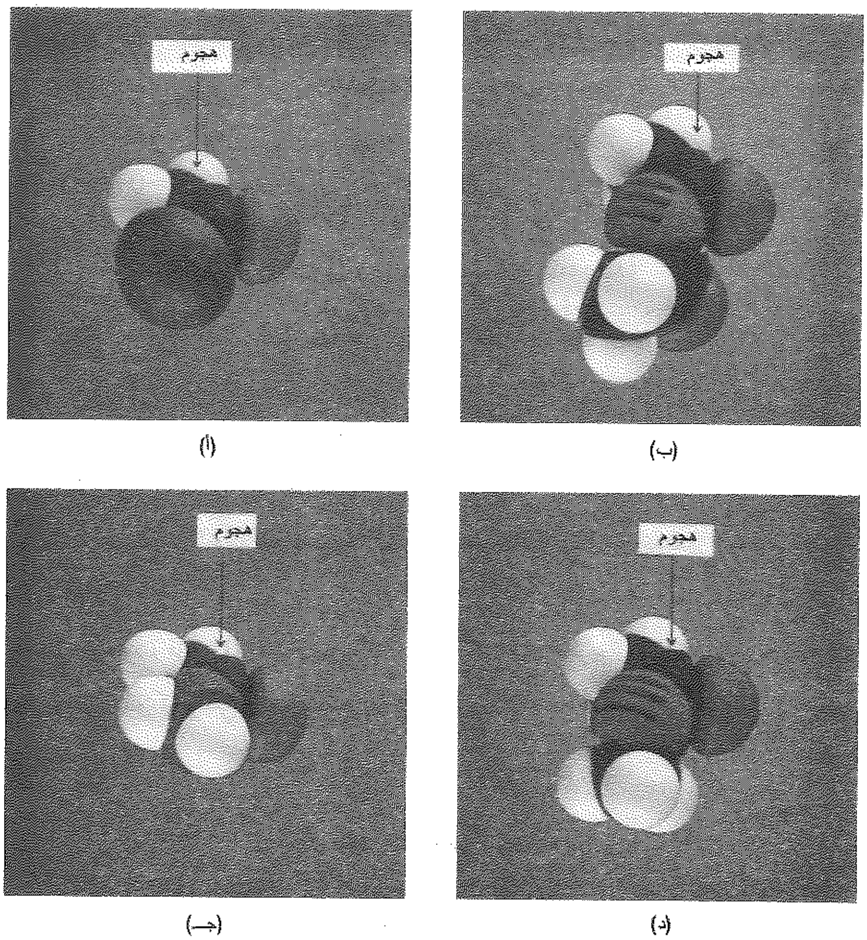
لقد رأينا سابقاً أن كـلا العوامـل الالكترونيـة والفراغيـة تجعـل الزمـرة الكربونيليـة حساسـة بشـكل خـاص للهجـوم النوكليوفيلي عند الكربون الكربونيلي: (أ) ميل الأكسجين لاكتساب الالكترونات، ولو على حساب ربح شحنة سـالبة؛ و (ب) الحالة الانتقالية غير المعاقة نسبياً والمؤدية من المتفاعل المثلثي إلى المركـب المتوسـط ربـاعي الوجـوه. تجعـل هذه العوامل مركبات الأسيل شديدة الحساسية للهجوم النوكليوفيلي (الشكل 1.20).

تختلف مركبات الأسيل عن الألدهيدات والكيتونات في الخطـوة الثانيـة مـن التفـاعل. فـالمركب المتوسـط ربـاعي الوجوه المتشكل من الألدهيدات والكيتونات يكتسب بروتوناً وتكـون النتيجـة إضافـة. أمـا المركـب المتوسـط ربـاعي الوجوه المتشكل من مركب أسيلي فإنه يطرح الزمرة W: عائداً إلى المركب المثلثي ومن ثم تكون النتيجة استبدالاً.



يمكننا أن نرى لماذا يختلف هذان الصنفان من المركبات: تعتمد سـهولة فقـدان W: علـى أساسـيتها، فكلمـا كـان الأساس أضعف كانت مغـادرة الزمـرة أفضـل. فمـن أجـل كلوريـدات الحمـوض وأنهيدريـدات الحمـوض والإسـترات

والأميدات تكون W: على التوالي: الأساس الضعيف جداً Cl^- والأساس الضعيف نسبياً $RCOO^-$ والأساسين القويين RO^- و NH_2^-. ولكي تتعرض الألدهيدات والكيتونات إلى استبدال ينبغي أن تكون الزمرة المغادرة أيون هيدريد ($:H^-$) أو أيون ألكيد ($:R^-$) اللذين، كما نعلم، هما الأساسان الأقوى منهـا جميعاً. (يشهد على ذلك الحموضة المنخفضة لـ H_2 و RH). وهكذا في الألدهيدات والكيتونات تحدث دائماً تقريباً إضافة بدلاً من الاستبدال.



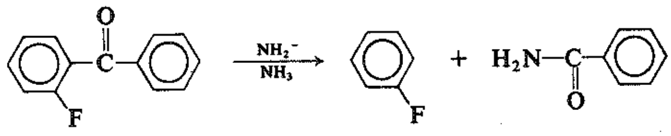
الشكل 1.20 : البنية الجزيئية والتفاعلية: الهجوم النوكليوفيلي على زمرة الأسيل، نماذج: (أ) كلوريد الأسيتيل، CH_3COCl؛ (ب) أنهيدريد الأسيتيك، $(CH_3CO)_2O$؛ (جـ) الأسيتاميد، CH_3CONH_2؛ (د) أسيتات المتيل، CH_3COOCH_3. ويكون كربون زمرة الكربونيل المنبسط مفتوحاً للهجوم من الأعلى (أو من الأسفل).

مسألة 1.20 اقترح آلية من أجل كل من التفاعلين التاليين وعلل السلوك الملاحظ:

(أ) الخطوة الأخيرة في تفاعل الهالوفورم (الفقرة 21.18).

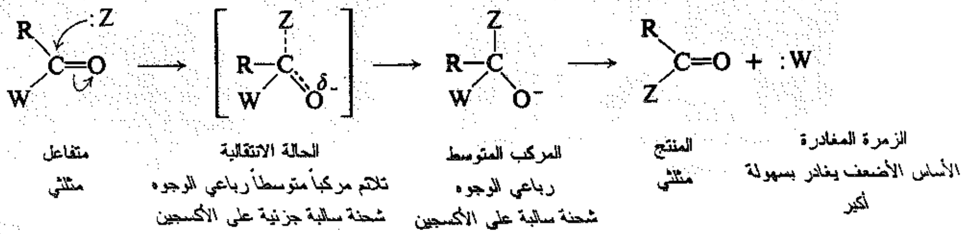
$$OH^- + R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CX_3 \xrightarrow{H_2O} RCOO^- + CHX_3$$

(ب) تفاعل أورتو فلورو البنزوفينون مع أيون الأميد.



وهكذا يجري الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي بخطوتين، مع تشكل مركب متوسط رباعي الوجـوه. وتتـأثر السـرعة الكلية على وجه العموم، بسرعة كلتا الخطوتين، لكن الخطوة الأولى هي الأكثر أهمية.

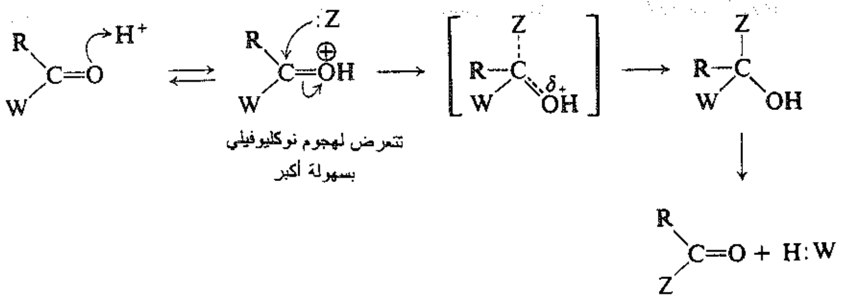
الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي



وتتأثر الخطوة الأولى، تشكل المركب المتوسط رباعي الوجوه، بالعوامل نفسها كما في الإضافـة إلـى الألدهيـدات والكيتونات (الفقرة 7.18): فهي مفضلة عند السحب الالكتروني، الذي يثبـت الشـحنة السـالبة المتناميـة؛ وهـي تكـون معاقة بوجود زمر ضخمة فتصبح متزاحمة مع بعضها البعض في الحالة الانتقالية. وتعتمد الخطوة الثانية، كما رأينا، على أساسية الزمر المغادرة W:.

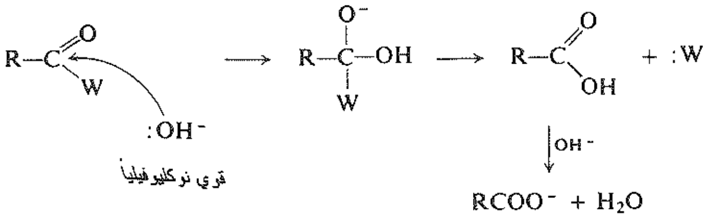
إذا كان ثمة حمض موجود، فإن H^+ يصبح مرتبطاً إلى الأكسـجين الكربونيلي. وهكـذا تصبـح الزمـرة الكربونيليـة أكثر حساسية أيضاً للهجوم النوكليوفيلي؛ ويسـتطيع الأكسـجين الآن أن يكتسـب الالكترونـات π مـن غـير أن يمتلـك شحنة سالبة.

الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي المحفز بالحمض

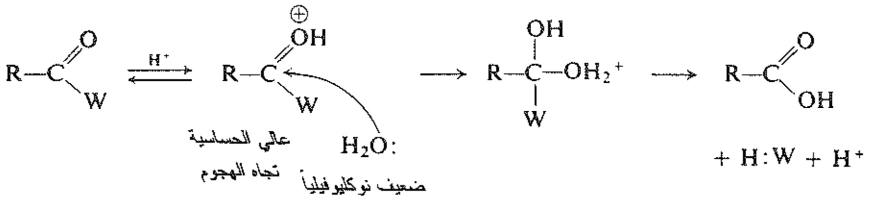


إنه أمر يمكن فهمه أن تتحلمه مشتقات الحموض فـي محلـول قلـوي أو حمضـي بسـهولة أكبـر مـن تحلمهـا فـي محلول معتدل: فالمحاليل القلوية تقدم أيون الهيدروكسيد، الذي يفعل فعل كاشف نوكليوفيلـي، كمـا تُقـدِّم المحـاليل الحمضية أيون الهيدروجين، الذي يربـط نفسـه إلـى الأكسـجين الكربونيلـي، وهكـذا يجعـل الجـزيء معرضـاً لهجـوم الكاشف النوكليوفيلي الضعيف (الماء).

الحلمهة القلوية

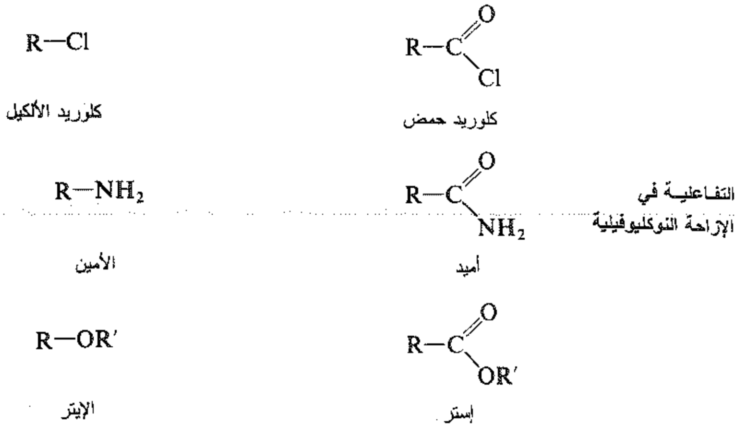


الحلمهة الحمضية



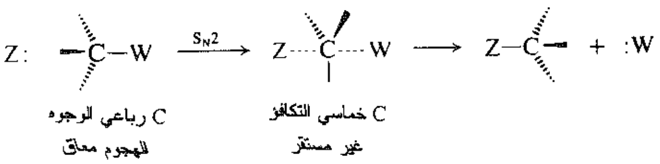
5.20 الاستبدال النوكليوفيلي: الألكيل مقابل الأسيل Nucleophilic substitution: alkyl *vs.* acyl

يحدث الاستبدال النوكليوفيلي، عند الكربون الأسيلي، كما قلنا، بسهولة أكبر بكثير مما يحدث عند الكربون المشبع. وهكذا تكون كلوريدات الحموض أكثر تفاعلية من كلوريدات الألكيل، والأميدات أكثر تفاعلية من الأمينات (RNH_2) والإسترات أكثر تفاعلية من الإيترات تجاه الهجوم النوكليوفيلي.



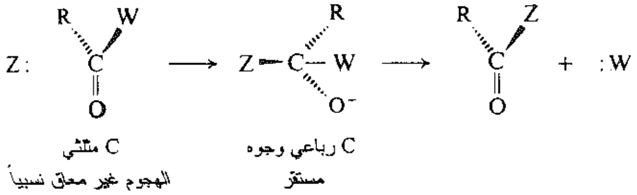
إنها الزمرة الكربونيلية التي تجعل مركبات الأسيل أكثر تفاعلية من مركبات الألكيل. يتضمن الهجوم النوكليوفيلي (S_N2) على كربون الألكيل الرباعي الوجوه حالة انتقالية مزدحمة ازدحاماً سيئاً والذي يحتوي على كربون خماسي التكافؤ؛ وينبغي كسر الرابطة جزئياً من أجل إنجاز ارتباط النوكليوفيل:

الاستبدال النوكليوفيلي الألكيلي



بينما يتضمن الهجوم النوكليوفيلي على مركب الأسيل المنبسط حالة انتقالية غير معاقة نسبياً تؤدي إلى مركب متوسط رباعي الوجوه هو مركب فعلي؛ وبما أن زمرة الكربونيل غير مشبعة فإن ارتباط النوكليوفيل يتطلب كسر الرابطة π الضعيفة فقط ووضع شحنة سالبة على ذرة ترغب حقاً في استقبالها هي ذرة الأكسجين.

الاستبدال النوكليوفيلي الأسيلي



كلوريدات الحموض ACID CHLORIDES

6.20 تحضير كلوريدات الحموض Preparation of acid chlorides

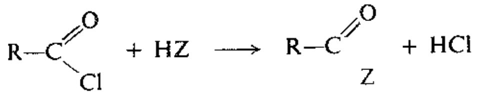
تحضر كلوريدات الحموض من الحموض الموافقة بتفاعلها مع كلوريد التيونيل أو ثلاثي كلوريد الفسفور أو خماسي كلوريد الفسفور وقد نوقش هذا التفاعل في الفقرة 15.19.

7.20 تفاعلات كلوريدات الحموض Reactions of acid chlorides

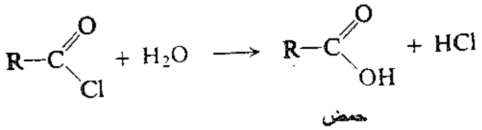
تخضع كلوريدات الحموض، مثل مشتقات الحموض الأخرى، بشكل نموذجي إلى استبدال نوكليوفيلي. يطرد الكلور على شكل أيون كلوريد أو كلوريد الهيدروجين وتحل محله بعض الزمر الأساسية الأخرى. وتحدث هذه التفاعلات، بسبب الزمرة الكربونيلية، بسرعة أكبر كثيراً من تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي الموافق في هاليدات الألكيل. وتكون كلوريدات الحموض هي الأكثر تفاعلية من بين مشتقات الحموض الكربوكسيلية.

تفاعلات كلوريدات الحموض

1. التحول إلى حموض ومشتقاتها. نوقش في الفقرة 8.20.



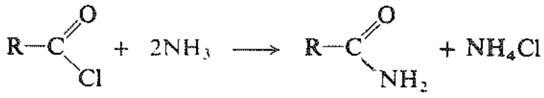
(أ) التحول إلى حموض. الحلمهة.



مثال:

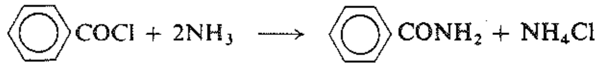
كلوريد البنزويل حمض البنزويك

(ب) التحول إلى أميدات. التحلل بالأمونيا.



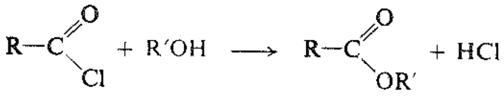
أميد

مثال:



كلوريد البنزويل بنزاميد

(جـ) التحول إلى إسترات. التحلل بالكحول.

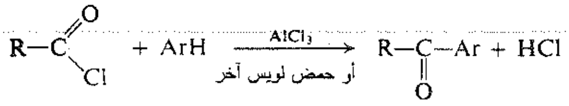


إستر

مثال:

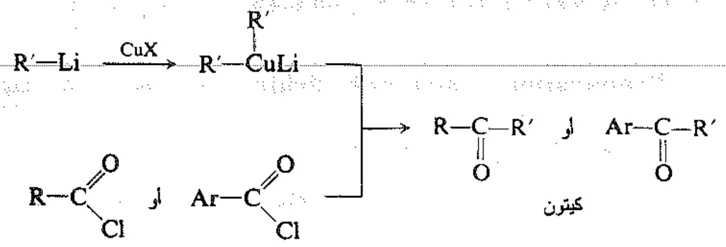
كلوريد البنزويل الكحول الإتيلي بنزوات الإتيل

2. تشكل الكيتونات. أسيلة فريدل ـ كرافت. نوقش في المقطع 5.18.



كيتون

3. تشكل الكيتونات. التفاعل مع مركبات النحاس العضوية. نوقش في الفقرة 6.18.



4. تشكل الألدهيدات بالإرجاع. نوقش في الفقرة 4.18.

$$\text{R–COCl} \quad \text{أو} \quad \text{Ar–COCl} \xrightarrow{\text{LiAlH(OBu–}t)_3} \text{R–CHO} \quad \text{أو} \quad \text{Ar–CHO}$$

ألدهيد

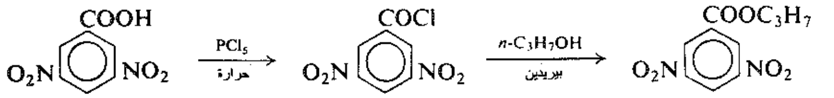
8.20 تحول كلوريدات الحموض إلى مشتقات الحموض

Conversion of acid chlorides into acid derivatives

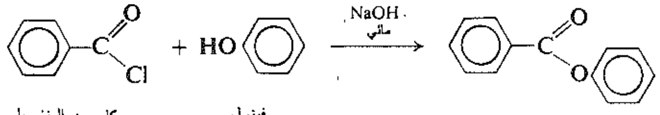
تحضر الأميدات والإسترات في المختبر، عادة، من كلوريد الحمض بدلاً من الحمض نفسه. ويكون كل من تحضير كلوريد الحمض وتفاعلاته مع الأمونيا أو الكحول تفاعلات سريعة وبشكل جوهري غير عكوسة. ويكون أكثر ملاءمة إجراء هاتين الخطوتين بدلاً من التفاعل الوحيد البطيء والعكوس مع الحمض. فعلى سبيل المثال:

$$n\text{-}C_{17}H_{35}COOH \xrightarrow[\text{حرارة}]{SOCl_2} n\text{-}C_{17}H_{35}COCl \xrightarrow[\text{تبريد}]{NH_3} n\text{-}C_{17}H_{35}CONH_2$$

حمض الستيريك — كلوريد الستيرويل — ستيراميد



حمض 3،5-ثنائي نترو البنزويك — كلوريد 3،5-ثنائي نترو البنزويل — 3،5-ثنائي نترو بنزوات نظامي البروبيل



كلوريد البنزويل — فينول — بنزوات الفينيل

تكون كلوريدات الحموض العطرية أقل تفاعلية بشكل ملحوظ من كلوريدات الحموض الأليفاتية. فمع الماء البارد، على سبيل المثال، يتفاعل كلوريد الأسيتيل بشكل متفجر تقريباً، على حين أن كلوريد البنزويل يتفاعل ببطء شديد فقط. ويجري تفاعل كلوريدات الحموض العطرية مع الكحول أو الفينول في أغلب الأحيان، باستخدام تقنية **شوتن – بومن**: يضاف كلوريد الحمض على أجزاء (يليها خض عنيف) إلى مزيج من مركب الهيدروكسي وأساس، يكون عادة هيدروكسيد الصوديوم المائي أو البيريدين (أساس عضوي، الفقرة 11.30). ويقوم الأساس ليس فقط بتعديل كلوريد الهيدروجين الذي يمكن أن ينطلق لولا وجودها بل تقوم أيضاً بتحفيز التفاعل. ويبدو أن البيريدين، على وجه الخصوص، يحول كلوريد الحمض إلى كاشف أسيلة أكثر قوة.

أنهيدريدات الحموض ACID ANHYDRIDES

9.20 تحضير أنهيدريدات الحموض Preparation of acid anhydrides

يؤخذ أنهيدريد حمض أحادي الكربوكسيل واحد فقط بالحسبان في أحيان كثيرة جداً. وأنهيدريد الحمض هذا هو أنهيدريد الأسيتيك العظيم الأهمية. وهو يحضر بتفاعل حمض الأسيتيك مع الكيتين، $CH_2{=}C{=}O$، الذي يحضر هو نفسه بنزع الهيدروجين من حمض الأسيتيك في درجات عالية من الحرارة.

$$CH_3COOH \xrightarrow[700^\circ س]{AlPO_4} H_2O + CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{CH_3COOH} (CH_3CO)_2O$$

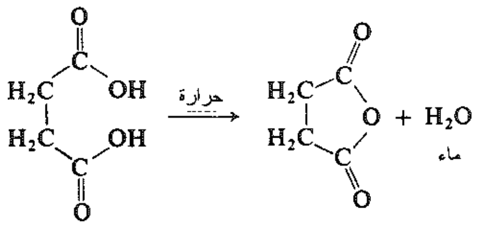
كيتين — أنهيدريد الأسيتيك

والكيتين مركب مشوق شديد التفاعلية جداً، وقد اهتممنا به سابقاً كمصدر للميتيلين (الفقرة 16.13). ويحضر الكيتين في المختبر بالتحلل الحراري للأسيتون ويستخدم، عادة، فور صنعه.

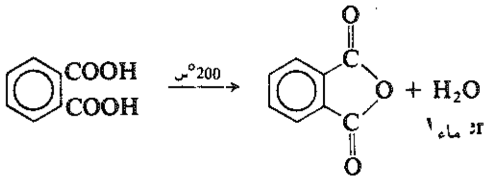
$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{700 - 750^\circ س} CH_4 + CH_2{=}C{=}O$$

كيتين

مقابل الحموض الأحادية الكربوكسيل، ثمة حموض ثنائية الكربوكسيل معينة تعطي أنهيدريدات عند التسخين البسيط: وتنتج في هذه الحالات حلقة خماسية أو سداسية الأطراف. فعلى سبيل المثال:

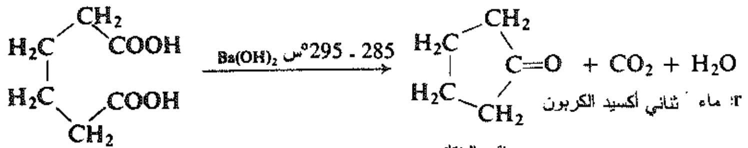


أنهيدريد السوكسينيك



أنهيدريد الفتاليك

لا يكون حجم الحلقة كما هو متوقع دائماً، فعلى سبيل المثال يتوقع أن يعطي حمض الأديبيك حلقة سباعية الأطراف، لكن هذا لا يحدث. ينطلق، بدلاً من ذلك، ثنائي أكسيد الكربون ويتشكل حلقي البنتانون وهو كيتون ذو حلقة خماسية الأطراف:



حلقي البنتانون

مسألة 2.20 يمكن أن تتشكل الأنهيدريدات الحلقية فقط من حمض مقرون-1،2-حلقي البنتان ثنائي الكربوكسيل. لكنها تتشكل من كلا الحمضين مقرون- ومفروق-1،2-حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيل. كيف تعلل هذا؟

10.20 تفاعلات أنهيدريدات الحموض Reactions of acid anhydrides

تخضع أنهيدريدات الحموض إلى التفاعلات نفسها التي تخضع لها كلوريدات الحموض، لكن التفاعلات في هذه الحالة تحدث ببطء أكثر قليلاً؛ وعلى حين تعطي كلوريدات الحموض جزيء من HCl فإن أنهيدريدات الحموض تعطي جزيء من حمض كربوكسيلي.

تحضر المركبات التي تحتوي على زمرة الأسيتيل من أنهيدريد الأسيتيك؛ فهو رخيص وسهل المنال وأقل تطايراً ويكون التعامل معه أكثر سهولة من كلوريد الأسيتيل ولا يشكل كلوريد الهيدروجين الأكّال. وهو يستخدم استخداماً واسعاً في أسترة مركبات متعددة الهيدروكسي المعروفة بالكاربوهيدرات ولا سيما السيلولوز (الفصل 35).

تفاعلات أنهيدريدات الحموض

1. التحول إلى حموض ومشتقات حموض. نوقش في الفقرة 10.20.

$$(RCO)_2O + HZ \longrightarrow RCOZ + RCOOH$$

(أ) التحول إلى حموض. الحلمهة.

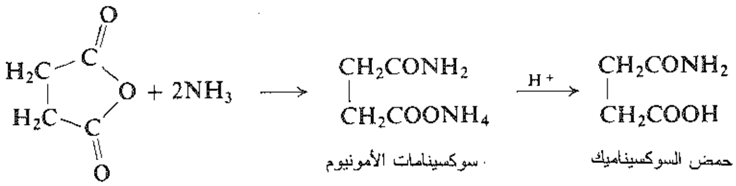
مثال:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

أنهيدريد الأسيتيك — حمض الأسيتيك

(ب) التحول إلى أميدات.

مثالان:



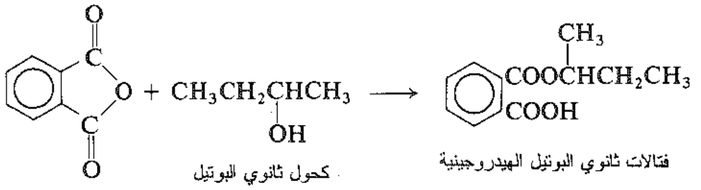
أنهيدريد السوكسينيك — سوكسينامات الأمونيوم — حمض السوكسيناميك

(جـ) التحول إلى إسترات. التحلل بالكحول.

مثالان:

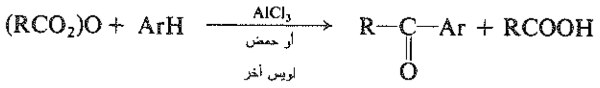
$$(CH_3CO)_2O + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + CH_3COOH$$

أنهيدريد الأسيتيك — أسيتات المتيل (إستر) — حمض الأسيتيك



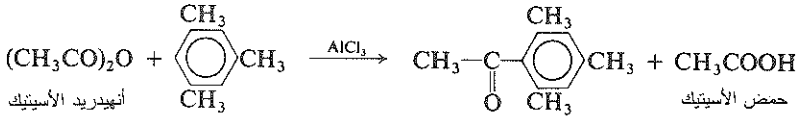
أنهيدريد الفتاليك — كحول ثانوي البوتيل — فتالات ثانوي البوتيل الهيدروجينية

2. تشكيل الكيتونات. أسيلة فريدل ـ كرافت. نوقشت في الفقرة 5.18.

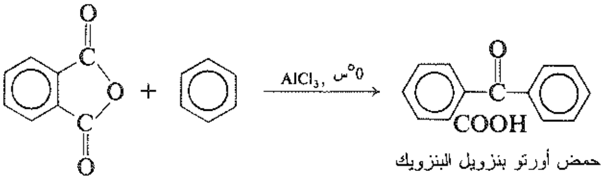


كيتون

مثالان:



أنهيدريد الأسيتيك — المسيتيلين — كيتون متيل المسيتيل — حمض الأسيتيك



أنهيدريد الفتاليك — حمض أورتو بنزويل البنزويك

■

يظهر «نصف» الأنهيدريد فقط في المنتج الأسيلي؛ ويشكل «النصف» الآخر حمضاً كربوكسيلياً. ويخضع الأنهيدريد الحلقي، كما رأينا، إلى التفاعلات نفسها تماماً مثل أي أنهيدريد آخر. وبما أن كلا «نصفي» الأنهيدريد يرتبطان مع بعضهما البعض بروابط كربون ـ كربون فإن مركب الأسيل والحمض الكربوكسيلي المتشكلين سوف يكونان جزءاً من الجزيء نفسه. وهكذا فإن الأنهيدريدات الحلقية يمكن أن تستخدم لصنع مركبات تحتوي على كل من زمرة الأسيل وزمرة الكربوكسيل. وتكون هذه المركبات، على سبيل المثال، حموضاً وأميدات على حد سواء أو حموضاً وإسترات،.... إلخ. وتعد هذه المركبات الثنائية الوظيفة عظيمة القيمة في الاصطناعات اللاحقة.

مسألة 3.20 (أ) لقد وضع تشكيلا الحمضين 1،3–حلقي البوتان ثنائي الكربوكسيل (الفقرة 13.13) استناداً إلى حقيقة أن واحداً منهما يستطيع أن يتحول إلى أنهيدريد والآخر لا يستطيع. أي تشكيل سوف تختار للحمض الذي يستطيع إعطاء أنهيدريد ولماذا؟ (ب) لا يمكن استخدام الطريقة (أ) لاختيار تشكيلي الحمضين 1،2–حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيل لأن كلاً منهما يعطي أنهيدريداً. لماذا يكون هذا؟ (جـ) هل يمكن استخدام الطريقة (أ) لاختيار تشكيلي الحمضين 1،3–حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيل؟

مسألة 4.20 أعطِ الصيغ البنيوية للمركبات A وحتى G:

$$\text{بنزين} + \text{أنهيدريد السوكسينيك} \xrightarrow{AlCl_3} A\,(C_{10}H_{10}O_3)$$

$$A + Zn(Hg) \xrightarrow{HCl} B\,(C_{10}H_{12}O_2)$$

$$B + SOCl_2 \longrightarrow C\,(C_{10}H_{11}OCl)$$

$$C \xrightarrow{AlCl_3} D\,(C_{10}H_{10}O)$$

$$D + H_2 \xrightarrow{Pt} E\,(C_{10}H_{12}O)$$

$$E + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{حرارة}} F\,(C_{10}H_{10})$$

$$F \xrightarrow{Pt,\ \text{حرارة}} G\,(C_{10}H_8) + H_2$$

مسألة 5.20 (أ) ما هو المنتج الذي يستحصل إذا عولج المركب D من المسألة السابقة بـ C_6H_5MgBr ومن ثم بالماء؟ (ب) ماذا ينتج في النهاية إذا حل المنتج من (أ) محل E في المسألة السابقة؟

مسألة 6.20 عندما يسخن حمض أورتو بنزويل البنزويك مع حمض (H_2SO_4 المركز، مثلاً) فإنه يعطي منتجاً له الصيغة $C_{14}H_8O_2$. ما هي بنية هذا المنتج وما هو النوع العام للتفاعل الذي حدث؟

مسألة 7.20 تنبأ بمنتجات التفاعلات التالية:

(أ) التولوين + أنهيدريد الفتاليك + $AlCl_3$

(ب) المنتج من (أ) + H_2SO_4 المركز + حرارة

مسألة 8.20 الكحولات هي صنف من المركبات تميز كثيراً، على وجه العموم، (الفقرة 27.4) على الرغم من حقيقة أنها ليست حمضية حموضة كافية أو أساسية كافية لتشكيل أملاح (ثابتة). أوجز جميع خطوات عملية تمييز كحول ثانوي البوتيل مستخدماً الأساس B-(-) ككاشف مميز.

الأميدات AMIDES

11.20 تحضير الأميدات Preparation of amides

تحضر الأميدات في المختبر بتفاعل الأمونيا مع كلوريدات الحموض أو مع أنهيدريدات الحموض، عندما تكون متاحة (الفقرتان 8.20 و 10.20). بينما تحضر في الصناعة، وفي أغلب الأحيان، بتسخين أملاح الأمونيوم للحموض الكربوكسيلية.

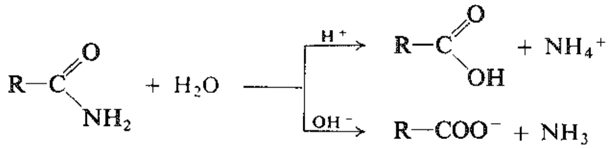
12.20 تفاعلات الأميدات Reactions of amides

يتحلمه الأميد عندما يسخن مع الحموض المائية أو الأسس المائية، وتكون المنتجات الأمونيا والحمض الكربوكسيلي، مع أن أحد المنتجات أو الآخر يستحصل على شكل ملح تبعاً لحموضة أو أساسية الوسط.

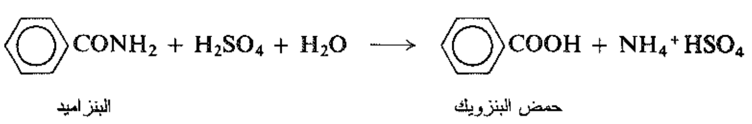
وثمة تفاعل آخر ذو أهمية هو تدرك هوفمان في الأميدات الذي سوف يناقش لاحقاً (الفقرات 12.22 و 15.22 – 17.22).

تفاعلات الأميدات

1. الحلمهة. نوقشت في الفقرة 13.20.



مثالان:



$$CH_3CH_2CH_2CONH_2 + NaOH + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COO^-Na^+ + NH_3$$

البوتير أميد   بوتيرات الصوديوم

2. التحول إلى إيميدات. نوقش في الفقرة 14.20.

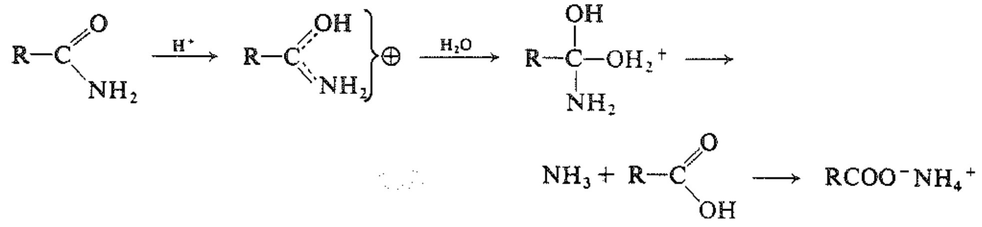
3. تدرك هوفمان في الأميدات. نوقش في الفقرات 12.22 و 15.22 ـ 17.22.

$$R{-}CONH_2 \text{ أو } Ar{-}CONH_2 \xrightarrow{OBr^-} R{-}NH_2 \text{ أو } Ar{-}NH_2 + CO_3^{2-}$$

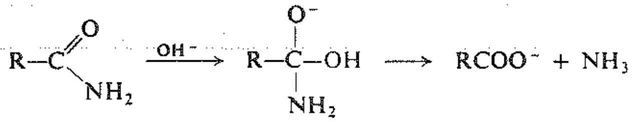
أميـد   أمين أولـي

13.20 حلمهة الأميدات Hydrolysis of amides

تعد حلمهة الأميدات تفاعلاً نموذجياً من تفاعلات مشتقات الحمـوض الكربوكسـيلية. وهـو يشـتمل علـى استبدال نوكليوفيلي تستبدل فيه الزمرة $-OH$ بالزمرة $-NH_2$. وتتضمن الحلمهة، تحت شروط حمضية، هجوماً يقـوم بـه الماء على الأميد المبرتن.

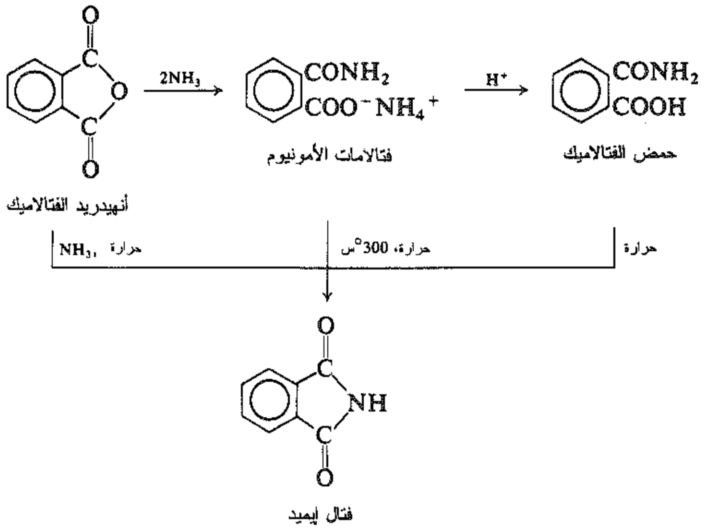


كما تتضمن الحلمهة، تحت شروط قلوية، هجوماً يقـوم بـه أيـون الهيدروكسيد القـوي النوكليوفيليـة علـى الأميـد نفسه:



14.20 الإيميدات Imides

تتفاعل الأنهيدريدات الحلقية، مثل الأنهيدريدات الأخرى، مع الأمونيا وتعطي الأميدات، ويحتوي المنتـج فـي هـذه الحالة على الزمرتين $-CONH_2$ و $-COOH$ سوية. وإذا سخن هذا الأميد ـ الحمضي فإنه يخسـر جـزيء مـاء وتتشـكل حلقة ويستحصل منتج تكون زمرتا الأسيل فيه مرتبطتين إلى النتروجين. يدعى هـذا النـوع مـن المركبـات بـالإيميدات. يعطي أنهيدريد الفتاليك حمض الفتالاميك والفتال إيميد:



مسألة 9.20 أوجز جميع خطوات اصطناع السوكسين إيميد من حمض السوكسينيك.

مسألة 10.20 علل السياق التالي من الحموضات (تلميح: انظر المقطع 12.19).

الأمونيا: $K_a = 10^{-33}$

البنزاميد: $K_a = 10^{-14}$ إلى 10^{-15}

الفتال إيميد $K_a = 5 \times 10^{-9}$

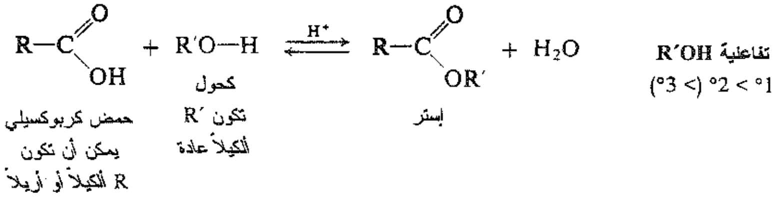
الإسترات ESTERS

15.20 تحضير الإسترات Preparation of esters

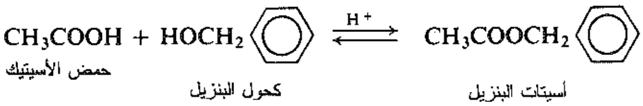
تحضر الإسترات عادة، بتفاعل الكحولات أو الفينولات مع الحموض أو مشتقات الحموض. والطرائق الأكثر شيوعاً موجزة أدناه.

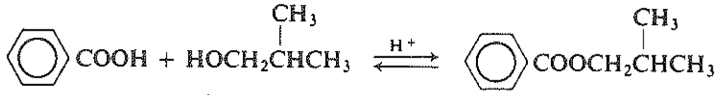
تحضير الإسترات

1. من الحموض. نوقش في الفقرتين 16.19 و 15.20.



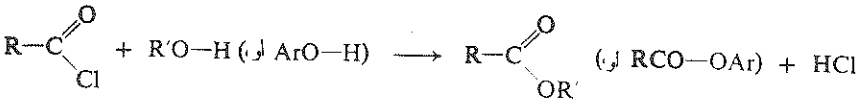
مثالان:





حمض البنزويك — كحول إيزو البوتيل — بنزوات إيزو البوتيل

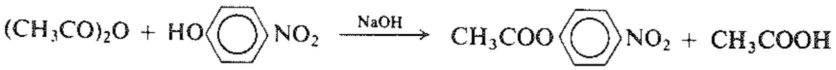
2. من كلوريدات أو أنهيدريدات الحموض. نوقش في الفقرتين 8.20 و 10.20.



$$(RCO)_2O + R'OH(\text{أو } ArOH) \longrightarrow RCOOR'(\text{أو } RCOOAr) + RCOOH$$

مثالان:

كلوريد أورتو برومو البنزويل — أورتو برومو بنزوات الإتيل



أنهيدريد الأسيتيك — بارا نترو الفينول — أسيتات بارا نترو الفنيل

3. من الإسترات. الأسترة التبادلية transesterfication. نوقشت في الفقرة 20.20.

يتضمن التفاعل المباشر للكحولات والفينولات مع الحموض توازناً - ولا سيما في حالة الفينولات - يحتاج إلى جهد لدفعه نحو الاكتمال (انظر المقطع 16.19). وفي المختبر يكون التفاعل مع كلوريد الحمض أو أنهيدريد الحمض أكثر استخداماً على وجه العموم.

ولقد نوقش سابقاً تأثير بنية الكحول والحمض في سهولة الأسترة (الفقرة 16.19).

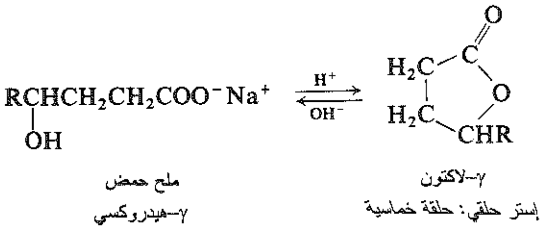
الجدول 2.20 : إسترات الحموض الكربوكسيلية

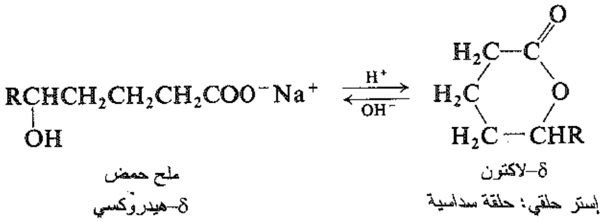
الاسم	ن.ا °س	ن.غ °س	الاسم	ن.ا °س	ن.غ °س
أسيتات المتيل	-98	57.5	فورمات الإتيل	-80	54
أسيتات الإتيل	-84	77	أسيتات الإتيل	-84	77
أسيتات نظامي البروبيل	-92	102	بروبيونات الإتيل	-74	99
أسيتات نظامي البوتيل	-77	126	نظامي بوتيرات الإتيل	-93	121
أسيتات نظامي البنتيل	-	148	نظامي فاليرات الإتيل	-91	146
أسيتات الإيزوبنتيل	-78	142	ستيرات الإتيل	34	[15]215
أسيتات البنزيل	-51	214	فنيل أسيتات الإتيل	-	226
أسيتات الفنيل	-	196	بنزوات الإتيل	-35	213

وكما ذكر سابقاً، تجرى الأسترة التي تستخدم كلوريدات الحموض العطرية، ArCOCl، بوجود أساس، علـى وجـه العموم (تقنية شوتن ـ بومن، الفقرة 8.20).

> **مسألة 11.20** عند أسترة حمض البنزويك بالميتانول بوجود قليل مـن حمـض الكـبريت. يحتـوي المزيـج النهـائي للتفاعل على خمس مواد: حمض البنزويك والميتـانول والمـاء وبنزوات المتيـل وحمـض الكـبريت. أوجـز طريقـة لفصل الإستر النقي.

يكون هيدروكسي الحمض كحولاً وحمضاً في الوقت نفسه. وتحدث أسترة جزيئية داخلية في تلك الحالات حيث يمكن أن تتشكل حلقات خماسية أو سداسية الأطراف. وهكذا فإن هيدروكسـي الحمـض ‒γ أو ‒δ يفقـد المـاء حـالاً ويعطي إستراً حلقياً يدعى لاكتون. وتؤدي المعالجة بأساس (عملياً حلمهـة إستر) إلـى فتـح الحلقـة اللاكتونيـة بسـرعة لتعطي الملح المفتوح السلسلة. وسوف نتعرف إلى لاكتونات في أثناء دراستنا هذه للكربوهيدرات (الفقرة 8.34).

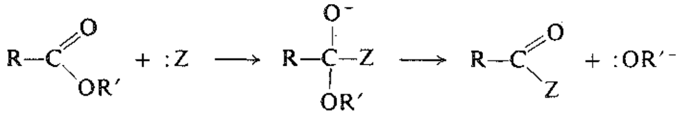




> **مسألة 21.20** اقترح بنية محتملة للمنتج المتشكل عند تسخين كل مـن الحمضيـن التـاليين: (أ) حمـض اللاكتيـك $CH_3CHOHCOOH$، الذي يعطي لاكتيداً $C_6H_8O_4$. (ب) حمض 10‒هيدروكسي الديكانويك الذي يعطي مـادة ذات وزن جزيئي عالٍ (1000 ـ 9000).

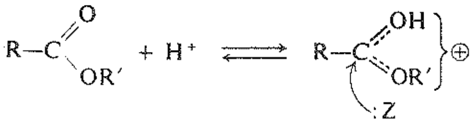
16.20 تفاعلات الإسترات Reactions of esters

تخضع الإسترات إلى استبدال نوكليوفيلي نموذجي بالنسبة لمشـتقات الحمـوض الكربوكسـيلية. ويحـدث الهجـوم على الكربون الكربونيلي المعوز الكترونياً ويؤدي إلى إحلال الزمر ‒OH أو ‒OR'' أو ‒NH_2 محل الزمرة ‒OR':



$:Z = :OH^-,\quad :OR''^-,\quad :NH_3$

تجري هذه التفاعلات، أحياناً، بوجود حمض. وفي هذه التفاعلات المحفزة حمضياً يربط H^+ نفسه إلى أكسجين الزمرة الكربونيلية ويجعل بذلك الكربون الكربونيلي أكثر حساسية تجاه الهجوم النوكليوفيلي.

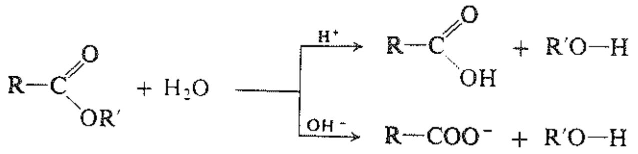


التحفيز الحمضي:
يجعل الكربون أكثر حساسية تجاه الهجوم النوكليوفيلي

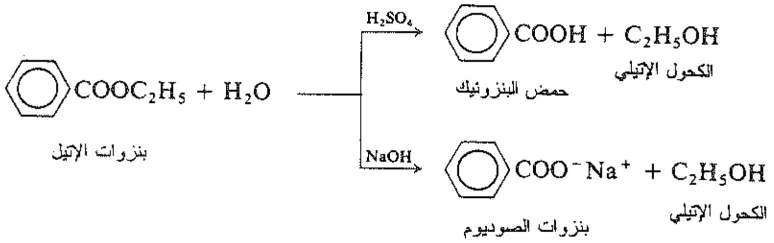
تفاعــلات الإسترات

1. التحول إلى حموض ومشتقات حموض.

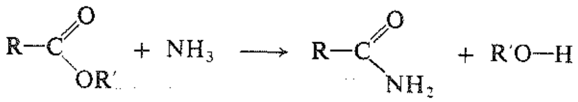
(أ) التحول إلى حموض. الحلمهة. نوقشت في الفقرتين 17.20 و 18.20.



مثال:



(ب) التحول إلى أميدات. التحلل بالأمونيا. نوقشت في الفقرة 19.20.

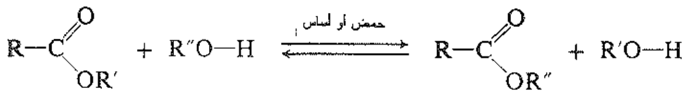


مثال:

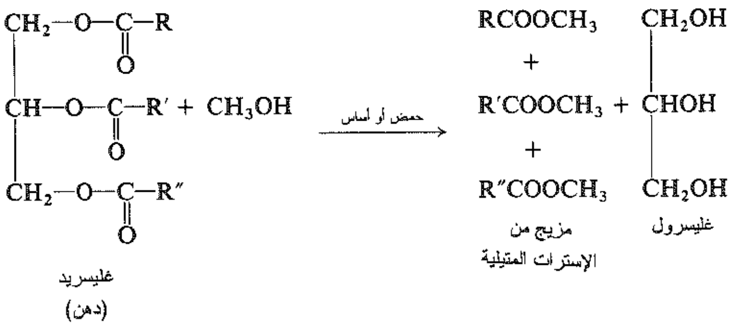
$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

أسيتات الإتيل — الأسيتاميد — الكحول الإتيلي

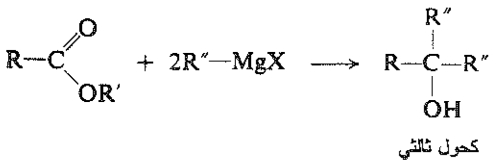
(جـ) التحول إلى إسترات. الأسترة التبادلية. التحلل بالكحول. نوقشت في الفقرة 20.20.



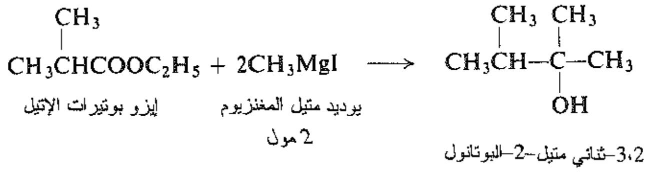
مثال:



2. التفاعل مع كواشف غرينيار. نوقش في الفقرة 21.20.



مثال:



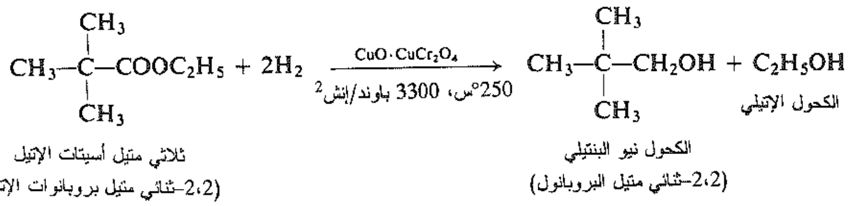
3. الإرجاع إلى كحولات. نوقش في الفقرة 22.20.

(أ) الهدرجة الحفزية. التحلل بالهيدروجين.

$$R\text{–}COOR' + 2H_2 \xrightarrow[\text{250°س، 3000 - 6000 باوند/إنش}^2]{CuO,\ CuCr_2O_4} R\text{–}CH_2OH + R'OH$$

كحول 1°

مثال:



(ب) الإرجاع الكيميائي.

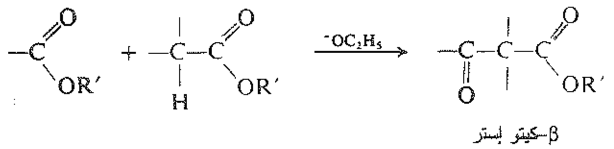
$$4R\text{—}COOR' + 2LiAlH_4 \xrightarrow[\text{لاماثي}]{\text{إيتر}} \left\{ \begin{matrix} LiAl(OCH_2R)_4 \\ + \\ LiAl(OR')_4 \end{matrix} \right\} \xrightarrow{H^+} \left\{ \begin{matrix} R\text{—}CH_2OH \\ + \\ R'OH \end{matrix} \right\}$$

مثال:

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H^+} CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OH$$

أوليات المتيل (مقرون–9–أوكتاديكنوات المتيل) — كحول الأوليل (مقرون–9–الأوكتاديكن–1–ول)

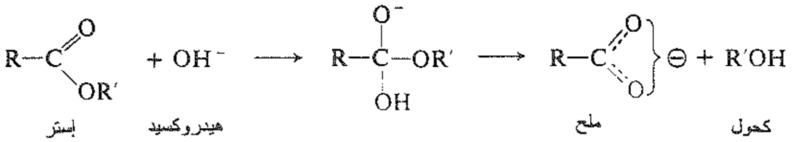
4. التفاعل مع الكربانيونات. تكاثف كلايزن. نوقش في الفقرتين 11.21 و 12.21.



17.20 الحلمهة القلوية للإسترات Alkaline hydrolysis of esters

يتحلمه إستر الحمض الكربوكسيلي إلى حمض كربوكسيلي وكحول أو فينول وذلك عندما يسخن مع حمض مائي أو أساس مائي. وتحت شروط قلوية يستحصل الحمض الكربوكسيلي، طبعاً، على شكل ملحه الـذي يمكـن أن يتحـرر منه بإضافة حمض معدني.

يساعد الأساس حلمهة الإسترات بإعطائها كاشفاً نوكليوفيلياً قوياً OH^-. ويكون هذا التفاعل غير عكوس لأن أنيـون الكربوكسيلات المستقر بالطنين (الفقرة 13.19) لا يبدي ميلاً للتفاعل مع الكحول.

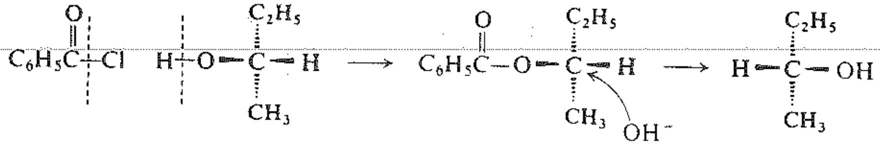


دعونا ننظر إلى مختلف نواحي الآلية التي كتبناها ونرى ما هو دليل كل من هذه النواحي.

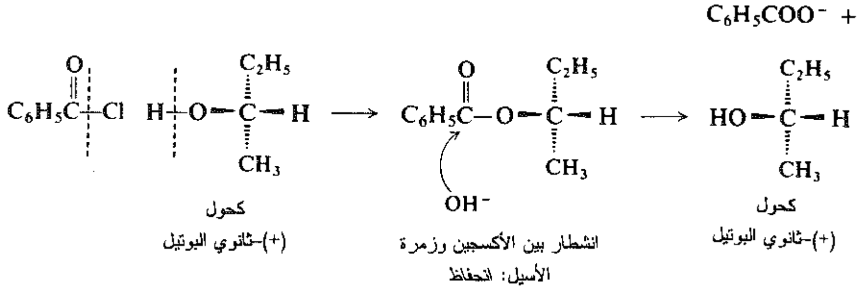
بداية يتضمن التفاعل هجوماً على الإستر يقوم به أيون الهيدروكسيد. يتوافق هذا مع الحركية التـي هـي مـن المرتبـة الثانية، حيث تعتمد السرعة على تركيز كل من الإستر والهيدروكسيد.

يهاجم الهيدروكسيد، بعد ذلك، الكربون الكربونيلي ويزيح أيون الألكوكسيد. فنقـول أن التفـاعل يتضمـن انشـطار الرابطة بين الأكسجين وزمرة الأسيل، RCO┼OR′. وثمة خطين من الأدلة علـى هـذا الأمـر، الأول منهـا هـو الكيميـاء الفراغية stereochemistry.

دعونا نبحث، مثلاً، تشكل ومن ثم حلمهة إسـتر كحـول ثـانوي البوتيـل الفعـال ضوئيـاً. ينبغـي أن يتضمـن تفـاعل كحول (+)-ثانوي البوتيل مع كلوريد البنزويل تشطر الرابطة هيدروجين-أكسجين ومن ثم لا يسـتطيع هـذا التفـاعل أن يغير التشكيل حول المركز الكيرالي (انظر الفقرة 23.4). وإذا تضمنت حلمهة هذا الإستر تشطر الرابطة بين الأكسـجين وزمرة ثانوي البوتيل، فإننا نتوقع انقلاباً أكيداً، تقريباً، للتشكيل (أو انقلاباً إضافة إلى رسمزة، إذا ما جرى التفاعل بآليـة من نوع S_N1).

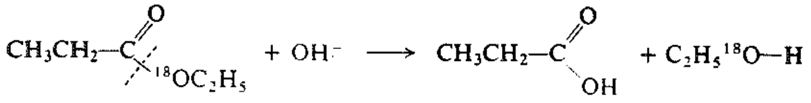


ومن ناحية أخرى، إذا ما بقيت الرابطة بين الأكسجين وزمرة ثانوي البوتيل سليمة في أثنـاء الحلمهـة، فإننـا نتوقـع، عندئذ، الحصول على كحول ثانوي البوتيل له تشكيل مادة البدء نفسها:



عندما حوِّل، فعلياً، كحول ثانوي البوتيل ذو تدوير +13.8° إلى بنزوات ثـم حلمهـة البـنزوات فـي قلـوي، فإنـه تـم الحصول على كحول ثانوي البوتيل ذي تدوير +13.8°. ويشير هذا الانحفـاظ التـام فـي التشـكيل بقـوة إلـى أن تشـطر الرابطة يحدث بين الأكسجين وزمرة الأسيل.

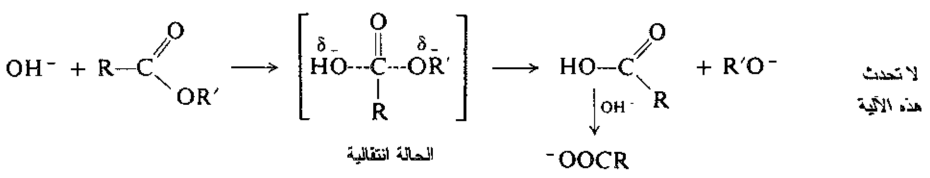
ولقد أكدت دراسات القائف نوع تشطر الرابطة الذي أشارت إليه أدلة الكيمياء الفراغية. فعندما حلمهت بروبيونات الإتيل الموسومة بـ ^{18}O بأساس في الماء العادي، وجد أن الإيتانول المنتج يكون غنياً بـ ^{18}O؛ أما حمـض البروبيونيك فقد احتوى على الكمية العادية من ^{18}O:



ولقد امتلكت زمرة الكحول الأكسجين الذي كان في الإستر؛ فالتشطر حدث بين الأكسجين وزمرة الأسيل.

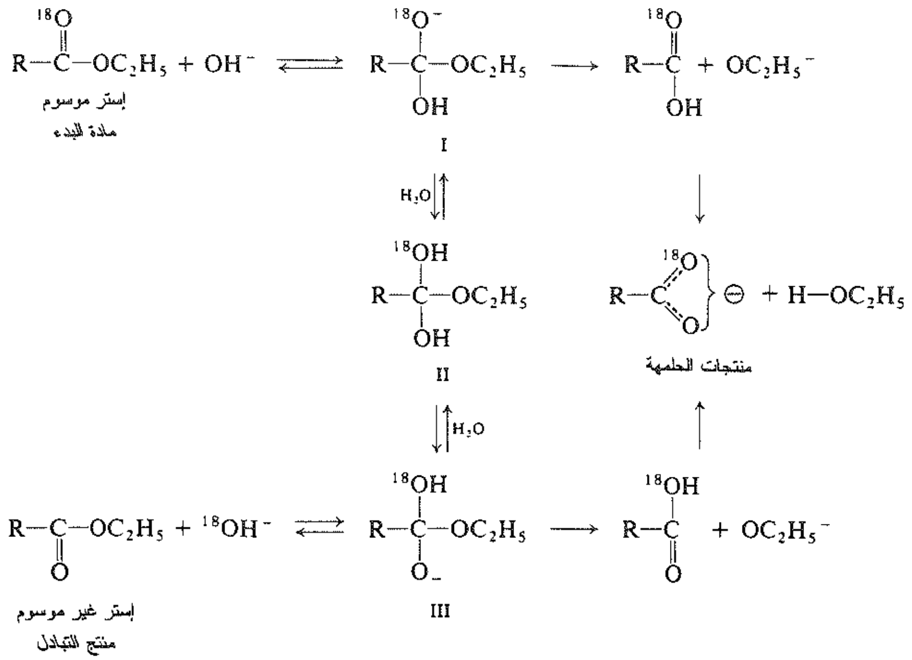
ولقد بينت دراسة عدد من تفاعلات الحلمهة الأخرى بكل من طرائق الكيميـاء الفراغيـة والقـائف أن التشـطر الـذي يحدث بين الأكسجين وزمرة الأسيل هو التشطر المعتاد الذي يحدث عند حلمهة الإستر. ويشـير هـذا السـلوك إلـى أن النقطة المفضلة للهجوم النوكليوفيلي هي كربون الكربونيل وليس كربون الألكيل؛ وهذا مـا نتوقعـه، طبعـاً، مـن منظـور التفاعلية الأعلى، عموماً، للكربون الكربونيلي (الفقرة 5.20).

وأخيراً، وفق الآلية السابقة، لا يزيح هجوم أيون الهيدروكسيد على الكربون الكربونيلي أيـون الألكوكسـيد بخطـوة واحدة:



بل بخطوتين مع تشكل مركب متوسط رباعي الوجوه. وقد اعتبـرت هـذه الآليـات الاختياريـة مستحسـنة استحسـاناً متساوياً، بشكل أو بآخر، حتى 1950 حينما سجل عمل رائع عن التبادل الإيزوتوبي قـام بـه ميـرون بينـدر (مـن جامعـة نورث ويستيرن).

لقد أجرى بيندر الحلمهة القلوية لبنزوات الإتيل موسومة الكربونيل، $C_6H_5C^{18}OOC_2H_5$، في الماء العادي وركز انتباهه ليس على المنتج بل على المتفاعل. فقد قطع التفاعل بعد فترات مختلفة من الزمن وعزل الإستر غير المستهلك وحلله لمعرفة محتواه من ^{18}O. ووجد أنه في المحلول القلوي كان الإستر يخضع ليس لحلمهة فقط بل أيضاً لتبادل في ^{18}O الموجود فيه، مع الأكسجين العادي الموجود في المذيب.



لا يتوافق تبادل الأكسجين مع آلية الخطوة الواحدة التي تهيئ طريقة لحدوث التبادل. لكن تبادل الأكسجين يتوافق مع آلية الخطوتين التي لا يتشكل، أثناءهما، المتوسط I فقط بل ينقلب جزئياً إلى مادة البدء ويتحول جزئياً (ربما من خلال النوع II) إلى III، وهو مركب متوسط يكافئ I فيما عدا موضع الوسم. وإذا كان الأمر كله كذلك فإن «انقلاب» المتوسط III إلى «مادة البدء» يعطي إستراً فقد ^{18}O الموجود فيه.

لا يبرهن عمل بيندر الآلية التي أوجزناها. فتبادل الأكسجين ـ ومن ثم المركب المتوسط رباعي الوجوه ـ يحتل ببساطة مساراً أعمى يغامر جزيء الإستر بالسير فيه ولكنه لا يؤدي إلى حلمهة. إن مثل هذا التزامن بين تبادل الأكسجين والحلمهة لا يكون، على أية حال، مستحباً لا سيما على ضوء علاقات حركية معينة.

لقد أشارت تجارب مماثلة إلى التشكل العكوس للمتوسطات رباعية الوجوه في حلمهة الإسترات الأخرى والأميدات والأنهيدريدات وكلوريدات الحموض وهي تعد أساس الآلية العامة التي بيناها من أجل الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي.

تعد تجارب التبادل أيضاً الأساس لتقديرنا للأهمية النسبية للخطوتين: تعتمد الفروق في سرعة حلمهة مشتقات الأسيل اعتماداً رئيساً على مدى سرعة تشكل المتوسطات، كما تعتمد أيضاً على الجزء من المتوسط الذي يذهب إلى المنتج. وكما قلنا، تتأثر سرعة تشكل المتوسط بكلا العاملين الالكتروني والفراغي: تتنامى شحنة سالبة، في الحالة الانتقالية ويتبدل الكربون من مثلثي إلى رباعي وجوه.

لا نستطيع في تلك الحالات التي لا يمكن فيها كشف التبادل الأكسجيني، ضبط إمكانية تشكل المتوسط أيضاً، فقد يكون الأمر، ببساطة، أن المتوسط يتحول إلى منتجات الحلمهة بسرعة أكبر من أي شيء آخر.

مسألة 13.20 تكون السرع النسبية للحلمهة القلوية لبنزوات الإتيل المستبدلة في الموقع بارا، $p\text{–}GC_6H_4COOC_2H_5$:

$$G = NO_2 > Cl > H > CH_3 > OCH_3$$

$$110 \quad 4 \quad 1 \quad 0.5 \quad 0.2$$

(أ) كيف تعلل هذا الترتيب للتفاعلية؟ (ب) ما هو نوع التأثير، منشط أم مخمل، الذي تتوقعه من $p\text{–}Br$؟ ومن $p\text{–}NH_2$؟ ومن $p\text{–}C(CH_3)_3$؟ (جـ) تنبأ بترتيب التفاعلية بالنسبة للحلمهة القلوية لأسيتات بارا أمينو الفنيل وأسيتات بارا متيل الفنيل وأسيتات بارا نترو الفنيل وأسيتات الفنيل.

مسألة 14.20 تكون السرع النسبية للحلمهة القلوية لأسيتات الألكيل، CH_3COOR:

$$R = CH_3 > C_2H_5 > (CH_3)_2CH > (CH_3)_3C$$

$$1 \quad 0.6 \quad 0.15 \quad 0.008$$

(أ) ما العاملان اللذان يعملان هنا؟ (ب) تنبأ بترتيب التفاعلية تجاه الحلمهة القلوية لأسيتات المتيل وفورمات المتيل وإيزوبوتيرات المتيل وبروبيونات المتيل وثلاثي متيل أسيتات المتيل.

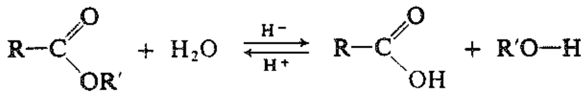
مسألة 15.20 تبين تجارب التبادل أن الجزء من المركب المتوسط رباعي الوجوه الذي يذهب إلى المنتجات يتبع السياق التالي:

الأميد > الإستر > أنهيدريد الحمض > كلوريد الحمض

ما هو العامل الذي قد يعمل هنا؟

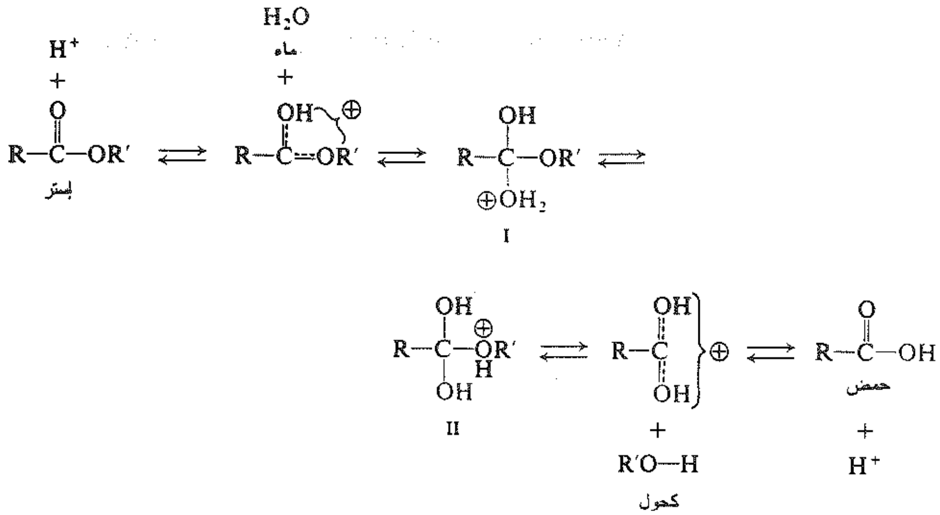
18.20 الحلمهة الحمضية للإسترات Acidic hydrolysis of esters

تحدث حلمهة الإسترات ليس بوجود أساس فقط بل بوجود حمض أيضاً. وتكون الحلمهة الحمضية عكوسة، كما رأينا سابقاً (الفقرة 16.19)، ولذلك فإن:



وآلية الحلمهة هي أيضاً آلية الأسترة ـ مأخوذة في الاتجاه المعاكس ـ. وأي بنية حول أحد التفاعلات ينبغي أن تطبق على الآليتين.

وتكون الحلمهة والأسترة المحفزتان بالحمض متضمنتين بالتوازنات التالية:



يسرع الحمض المعدني كلتا العمليتين وذلك ببرتنة أكسجين الكربونيل، ومن ثم جعل الكربون الكربونيلي أكثر حساسية تجاه الهجوم النوكليوفيلي (الفقرة 4.20). ففي الحلمهة يكون النوكليوفيل جزيء ماء وتكون الزمرة المغادرة كحولاً: وتكون الأدوار معكوسة تماماً في الأسترة.

وكما في الحلمهة القلوية، يكون وجود المركب المتوسط رباعي الوجوه ـ أو على الأصح الكثير منه ـ أكيداً تقريباً. فوجود أكثر من مركب متوسط واحد يكون ضرورياً، من بين أشياء أخرى، بسبب الطبيعة العكوسة للتفاعل. فإذا نظرنا فقط إلى الحلمهة فإن المتوسط II يكون مرغوباً، لأنه ينجز انفصال جزيء الكحول ضعيف الأساسية بدلاً من انفصال أيون الألكوكسيد قوي الأساسية؛ ولكن إذا أُخذت الأسترة بالحسبان يتبين أن I ينبغي أن يكون متضمناً بشكل أكيد تقريباً وذلك لأنه هو منتج هجوم الكحول على الحمض المبرتن.

الدليل على الآلية هو نفسه، إلى حد كبير، كما في الحلمهة القلوية. فموضع التشطر، RCO⋮OH و RCO⋮OR′ قد بين بدراسة ^{18}O في الحلمهة والأسترة على حد سواء. وقد استعرض وجود المتوسطات رباعية الوجوه، كما في التفاعل القلوي، من تبادل ^{18}O بين أكسجين كربونيل الإستر وأكسجين المذيب.

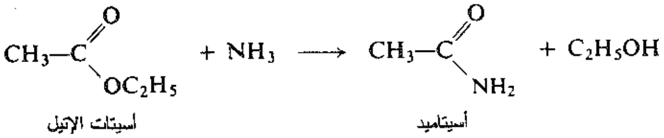
مسألة 16.20 اكتب الخطوات التي تعلل بها التبادل بين $RC^{18}OOR'$ والماء في محلول حمضي. وثمة سبب للاعتقاد بأن المتوسط المفتاح هنا يكون مماثلاً لذلك الموجود في الحلمهة القلوية. ما يمكن أن يكون هذا المتوسط؟

مسألة 17.20 علل حقيقة (الفقرة 16.19) أن وجود المتبادلات الضخمة سواء في زمرة الكحول أو في زمرة الحمض يبطئ كلا الأسترة والحلمهة.

مسألة 18.20 لقد وجد أن الحلمهة الحمضية لأسيتات ثالثي البوتيل في الماء الغني بـ ^{18}O تعطي كحولاً ثالثي البوتيل غنياً بـ ^{18}O وحمض الأسيتيك يحتوي على أكسجين عادي. كما وجد أن الحلمهة الحمضية لأسيتات 3،7–ثنائي متيل–3–الأوكتانول الفعالة ضوئياً تعطي كحولاً ذا نقاوة ضوئية أخفض إلى حد كبير من كحول البدء، ويمتلك إشارة تدوير معاكسة. (أ) كيف تفسر هاتين المجموعتين من النتائج؟ (ب) هل يكون مستغرباً أن تبدي هذه الإسترات الخاصة هذا النوع من السلوك؟

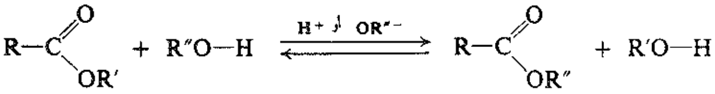
19.20 التحلل بالأمونيا للإسترات Ammonolysis of esters

تعطي معالجة إستر بالأمونيا، في محلول الكحول الإتيلي عادة، الأميد. ويشتمل هذا التفاعل على هجوم نوكليوفيلي يقوم به أساس، هو الأمونيا، على الكربون المعوز الكترونياً؛ تستبدل NH_2– بـ OR'–. على سبيل المثال:

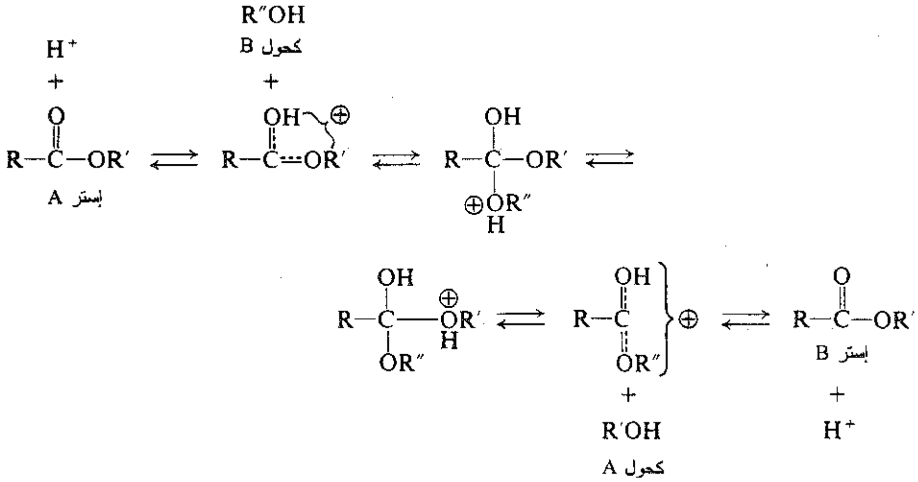


20.20 الأسترة التبادلية Transesterification

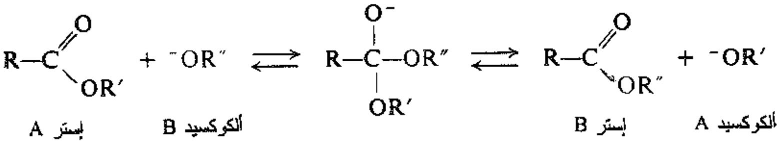
يفعل الكحول، عند أسترة حمض، فعل كاشف نوكليوفيلي؛ وعند حلمهة الإستر يزاح الكحول بكاشف نوكليوفيلي. ومعرفتنا بهذا الأمر تجعلنا لا نستغرب أن نجد كحولاً يكون قادراً على إزاحة كحول آخر من إستر. هذا التحلل بالكحول (التشطر بوساطة كحول) للإستر يدعى الأسترة التبادلية.



تتحفز الأسترة التبادلية بحمض (H_2SO_4 أو HCl الجاف) أو بأساس (أيون الألكوكسيد عادة). تكون آليتا هذين التفاعلين مماثلتين تماماً لتلك التي درسناها سابقاً. فمن أجل الأسترة المحفزة بحمض:



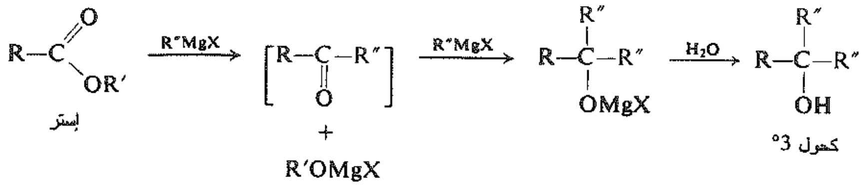
ومن أجل الأسترة التبادلية المحفزة بأساس:



الأسترة التبادلية تفاعل متوازن. ولإزاحة التوازن نحو اليمين يكون ضرورياً استخدام زيادة ضخمة من الكحول الذي نرغب في صنع إستره أو بإزاحة أحد المنتجات من مزيج التفاعل. والطريقة الثانية هي الأفضل عندما تكون ممكنة، إذ يمكن بهذه الطريقة دفع التفاعل نحو الكمال.

21.20 تفاعل الإسترات مع كواشف غرينيار Reaction of esters with Grignard reagents

يعد تفاعل الإسترات الكربوكسيلية مع كواشف غرينيار طريقة رائعة لتحضير الكحولات الثالثية. وكما في التفاعل مع الألدهيدات والكيتونات (الفقرة 14.18)، تربط زمرة الألكيل أو الأريل النوكليوفيلية (الأساسية) نفسها إلى كربون الكربونيل المعوز الكترونياً. ويعطي خروج زمرة الألكوكسيد كيتوناً. وبالفعل تعزل الكيتونات، في حالات خاصة معينة، من هذا التفاعل، وعلى أية حال، وكما نعلم تتفاعل الكيتونات نفسها مع كواشف غرينيار وتعطي كحولات ثالثية (الفقرة 15.18)؛ وتقابل المنتجات، في الحالة الراهنة، إضافة كاشف غرينيار إلى مثل هذا الكيتون:



تأتي زمرتان من الزمر الثلاثة المرتبطة إلى الكربون الحامل لزمرة الهيدروكسيل من كاشف غرينيار ومن ثم فهما متماثلتان؛ وهذا الأمر يضع، بطبيعة الحال، حدوداً أمام الكحولات التي يمكن أن تحضر بهذه الطريقة. ولكن عندما يكون الأمر ممكناً يكون تفاعل كاشف غرينيار مع الإستر مفضلاً على التفاعل مع الكيتون لأن الإسترات على وجه العموم أكثر وفرة.

مسألة 19.20 بدءاً من حمض الفاليريك واستخدام أية كواشف ضرورية، أوجز اصطناع 3-إتيل-3-الهبتانول عبر تفاعل كاشف غرينيار مع: (أ) كيتون، (ب) إستر.

مسألة 20.20 (أ) أي حمض سوف تعطي إستراته كحولات ثانوية عند التفاعل مع كواشف غرينيار؟ (ب) بدءاً من الكحولات ذات الأربع ذرات كربون أو أقل، أوجز جميع خطوات اصطناع 4-الهبتانول.

22.20 إرجاع الإسترات Reduction of esters

يمكن إرجاع الإسترات، مثل العديد من المركبات العضوية، بطريقتين: (أ) بالهدرجة الحفزية باستخدام الهيدروجين الجزيئي. أو (ب) بالإرجاع الكيميائي. ويتشطر الإستر، في كلتا الحالتين، ويعطي (إضافة إلى الكحول الذي اشتق منه هذا الإستر) كحولاً أولياً موافقاً للجزء الحمضي من الإستر.

$$\underset{\text{إستر}}{R\text{–}COOR'} \longrightarrow \underset{\text{كحول }1°}{R\text{–}CH_2OH} + R'OH$$

التحلل بالهيدروجين (التشطر بالهيدروجين) لإستر يتطلب شروطاً أقسى كثيراً من الهدرجة البسيطة (إضافة الهيدروجين) لرابطة مزدوجة كربون ـ كربون. ويحتاج الأمر إلى ضغط عال ودرجة حرارة مرتفعة: ويكون الحفاز المستخدم، في أغلب الأحيان مزيجاً من الأكاسيد المعروفة بكروميت النحاس، ذات التركيب التقريبي

CuO . $CuCr_2O_4$. على سبيل المثال:

$$CH_3(CH_2)_{10}COOCH_3 \xrightarrow[\text{150°س}\ \ \text{5000 باوند/إنش}^2]{H_2,\ CuO,\ CuCr_2O_4} CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH + CH_3OH$$

لورات المتيل (دوديكانوات المتيل) — كحول اللوريل (1–الدوديكانول)

الإرجاع الكيميائي يجري باستخدام الصوديوم المعدني أو، في معظم الأحيان، باستخدام هيدريد الألمنيوم والليثيوم. على سبيل المثال:

$$CH_3(CH_2)_{14}COOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H^+} CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$$

بالميتات الإتيل (هكساديكانوات الإتيل) — 1–الهكساديكانول

مسألة 21.20 تنبأ بمنتجات التحلل بالهيدروجين لأوليات نظامي البوتيل فوق كروميت النحاس.

23.20 المشتقات الوظيفية لحمض الكربونيك Functional derivatives of carbonic acid

إن الكثير من كيمياء المشتقات الوظيفية لحمض الكربونيك مألوف لدينا من خلال دراستنا لحموض الكربوكسيليك. وتكون الخطوة الأولى في التعامل مع احد هذه المركبات هي معرفة كيفية علاقته مع الحمض الوالد. وبما أن حمض الكربونيك ثنائي الوظيفة فإن كلاً من هذه المشتقات يحتوي أيضاً على زمرتين وظيفيتين؛ ويمكن أن تكون هاتان الزمرتان متماثلتين أو مختلفتين. نذكر على سبيل المثال:

$[HO-C(=O)-OH]$
حمض الكربونيك
حمض

$Cl-C(=O)-Cl$
الفوسجين
(كلوريد الكربونيل)
كلوريد حمض

$H_2N-C(=O)-NH_2$
اليوريا
(كرباميد)
أميد

$C_2H_5O-C(=O)-OC_2H_5$
كربونات الإتيل
إستر

$C_2H_5O-C(=O)-Cl$
كلورو كربونات الإتيل
كلوريد حمض - إستر

$H_2N-C\equiv N$
سياناميد
أميد نتريل

$H_2N-C(=O)-OC_2H_5$
يوريتان
(كربامات الإتيل)
إستر - أميد

نحن نستخدم هذه العلاقات الوظيفية مع حمض الكربونيك، ببساطة، بسبب ملاءمتها. فالعديد من هذه المركبات يمكن اعتباره مشتقات لحموض أخرى، وهي في أغلب الأحيان تسمى كذلك. نذكر على سبيل المثال:

$[H_2N-C(=O)-OH]$
حمض الكرباميك
حمض

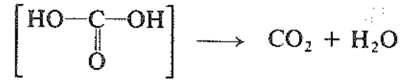
$H_2N-C(=O)-NH_2$
كرباميد
أميد

$H_2N-C(=O)-OC_2H_5$
كربامات الإتيل
إستر

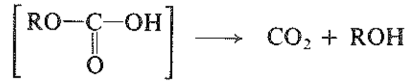
$[HO-C\equiv N]$
حمض السيانيك
حمض

$H_2N-C\equiv N$
سياناميد
أميد

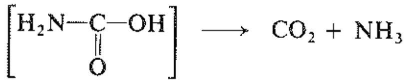
يكون مشتق حمض الكربونيك المحتوي على زمرة OH- غير مستقر، عموماً، ويتفكك إلى ثنائي أكسيد الكربـون. نذكر على سبيل المثال:



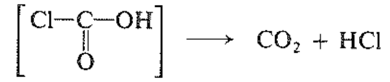
حمض الكربونيك



كربونات
الألكيل والهيدروجين



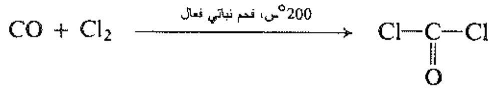
حمض الكرباميك



حمض كلورو كربونيك

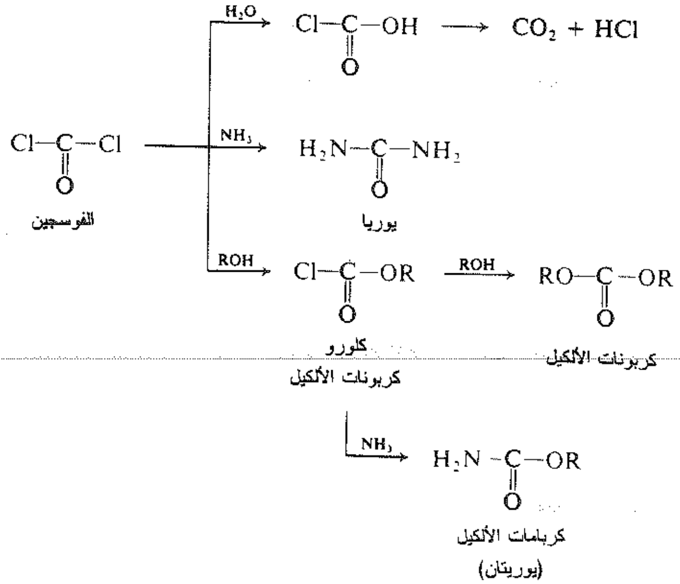
تصنع معظم مشتقات حمض الكربونيك من إحدى ثلاثة مركبات متوافرة صناعياً: الفوسجين واليوريا والسياناميد.

الفوسجين $COCl_2$. هو غاز عالي السمية يصنع من التفاعل بين أحادي أكسيد الكربون والكلور.



الفوسجين

يخضع الفوسجين لتفاعلات كلوريد الحمض العادية:



مسألة 22.20 اقترح اصطناعاً ممكناً لـ:

(أ) 2-فنيل اليوريتان، $H_2NCOOCH(CH_3)(n\text{-}C_3H_7)$، المستخدم منوماً.

(ب) كلوروكربونات البنزيل (كلورو فورمات البنزيل)، $C_6H_5CH_2OCOCl$، المستخدم في اصطناع الببتيدات (الفقرة 10.36).

اليوريا H_2NCONH_2. تطرح اليوريا في البول باعتبارها المنتج الرئيس النهائي (المحتوي على النتروجين) للاستقلاب البروتيني. وهي تصطنع بكميات ضخمة من أجل استعمالها كسماد وكمادة أولية في صنع لدائن اليوريا ـ فورم ألدهيد والعقاقير.

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{كربامات الأمونيوم}}{H_2NCOONH_4} \xrightleftharpoons{\text{ضغط، حرارة}} \underset{\text{يوريا}}{H_2N-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH_2}$$

اليوريا أساس ضعيف ويشكل أملاحاً مع الحموض القوية، وتعزى حقيقة أنها أساس أقوى من الأميدات العادية إلى الاستقرار الطنيني للكاتيون.

$$H_2N-C(=O)-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons \left[H_2N-C(=\overset{\oplus}{O}H)-NH_2 \quad H_2\overset{\oplus}{N}=C(OH)-NH_2 \quad H_2N-C(OH)=\overset{\oplus}{N}H_2\right]$$

$$\text{مكافئ لـ} \quad \left\{H_2N\cdots C(\cdots OH)\cdots NH_2\right\}^{\oplus}$$

مسألة 23.20 علل حقيقة أن الغوانيدين، $(H_2N)_2C=NH$، أساس قوي.

تخضع اليوريا إلى حلمهة بوجود الحموض أو الأسس أو أنزيم اليورياز (الذي يمكن عزله من لوبياء جاك، التي تولدها العديد من البكتريا مثل ميكروكوكّوس يوريا).

$$\underset{\text{يوريا}}{H_2N-C(=O)-NH_2} \xrightarrow{H_2O} \begin{cases} \xrightarrow{H^+} NH_4^+ + CO_2 \\ \xrightarrow{OH^-} NH_3 + CO_3^{2-} \\ \xrightarrow{\text{يورياز}} NH_3 + CO_2 \end{cases}$$

تتفاعل اليوريا مع حمض النتروزو وتعطي ثنائي أكسيد الكربون ونتروجين؛ ويعد هذا التفاعل طريقة مفيدة لتحطيم حمض النتروزو الفائض في تفاعلات الديأزة (الفقرة 12.23).

$$H_2N-C(=O)-NH_2 \xrightarrow{HONO} CO_2 + N_2$$

كما تتحول اليوريا بالهيبوهاليتات إلى نتروجين وكربونات.

$$H_2N-C(=O)-NH_2 \xrightarrow{Br_2,\ OH^-} N_2 + CO_3^{2-} + Br^-$$

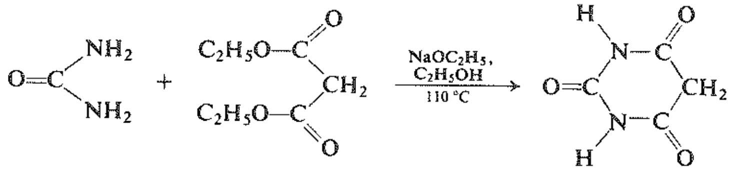
تعطي معالجة اليوريا بكلوريدات الحموض أو أنهيدريدات الحموض، اليوريدات.

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow CH_3CONH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

أسيتيل اليوريا

يوريد

وتعد اليوريدات الحلقية التي تتشكل من تفاعل اليوريا مع إسترات المالونيك ذات أهمية خاصة؛ تعرف هذه اليوريدات بالباربيتورات وهي منومات هامة (تسبب النوم). على سبيل المثال:



يوريا | مالونات الإتيل | حمض الباربيتوريك (مالونيل اليوريا)

السياناميد $H_2N-C{\equiv}N$. يستحصل السياناميد على شكل ملحه الكالسيومي بالتفاعل، عند درجة حرارة عالية، بين كربيد الكالسيوم والنتروجين. ويعد هذا التفاعل طريقة هامة لتثبيت النتروجين؛ وقد استخدم سياناميد الكالسيوم كسماد يحرر الأمونيا بفعل الماء.

$$\underset{\text{كربيد الكالسيوم}}{CaC_2} + N_2 \xrightarrow{1000°\text{س}} \underset{\text{سياناميد الكالسيوم}}{CaNCN} + C$$

مسألة 24.20 أعطِ البنية الالكترونية لأنيون السياناميد $(NCN)^{2-}$. ناقش شكله الجزيئي وأطوال الروابط وموقع الشحنة.

مسألة 25.20 أعط معادلات من أجل الخطوات المستقلة التي ربما كانت متضمنة في تحول سياناميد الكالسيوم إلى أمونيا بوجود الماء. ما هو المنتج أو المنتجات التي تتشكل في هذه العملية؟ رمز كل خطوة باسم نوع التفاعل الأساسي الذي تنتمي إليه.

مسألة 26.20 يتفاعل السياناميد بوجود حمض أو أساس ويعطي يوريا؛ ويتفاعل مع الميتانول بوجود حمض ويعطي إيزويوريا المتيل، $H_2NC(=NH)OCH_3$؛ ويتفاعل مع سلفيد الهيدروجين ويعطي تيو اليوريا، $H_2NC(=S)NH_2$؛ ويتفاعل مع الأمونيا ويعطي الغوانيدين، $H_2NC(=NH)NH_2$. (أ) ما هي الزمرة الوظيفية في السياناميد التي تشارك في كل تفاعل من هذه التفاعلات؟ (ب) إلى أي صنف عام من التفاعلات تنتمي هذه التفاعلات؟ (جـ) بيّن الآلية الأكثر احتمالاً لهذه التفاعلات، مشيراً إلى وظيفة الحمض أو الأساس حيثما شاركا.

24.20 تحليل مشتقات الحموض الكربوكسيلية. مكافئ التصبّن

Analysis of carboxylic acid derivatives. Saponification equivalent

يتم التعرف على المشتقات الوظيفية للحموض الكربوكسيلية من حلمهتها - تحت شروط كثيرة أو قليلة العنف - إلى حموض كربوكسيلية. كما يعرف أيضاً نوع المشتق من المنتجات الأخرى للحلمهة.

> **مسألة 27.20** ما نوع (أو أنواع) المشتق الحمضي الذي: (أ) يشكل بسرعة راسباً أبيضَ (غير ذواب في HNO_3) عند المعالجة بنترات الفضة الكحولية؟ (ب) يتفاعل مع NaOH المائي، في درجة الغليان، ويحرر غازاً يحول لون ورقة عباد الشمس الرطبة إلى اللون الأزرق؟ (جـ) يتفاعل حالاً مع NaOH البارد ويحرر غازاً يحول لون ورقة عباد الشمس الرطبة إلى اللون الأزرق؟ (د) يعطي حمضاً كربوكسيلياً فقط عند الحلمهة؟ (هـ) يعطي كحولاً عندما يسخن مع حمض أو أساس؟

يتضمن تحديد هوية أو برهان بنية المشتق الحمضي على تحديد هوية أو برهان بنية الحمض الكربوكسيلي المتشكل عند الحلمهة. (الفقرة 21.19). وفي حالة الإستر تحدد هوية الكحول المستحصل أيضاً (الفقرة 22.6). (تحدد هوية الأمين المستحصل، الفقرة 19.23، في حالة الأميد المستبدل، الفقرة 7.23).

إذا حلمه إستر بكمية معلومة من أساس (مأخوذة بكمية زائدة)، فإن كمية الأساس المستخدمة يمكن أن تقاس وتستخدم لتحديد مكافئ التصبّن: الوزن المكافىء من الإستر، الذي يشبه مكافئ التعديل في حالة الحمض (انظر الفقرة 21.19).

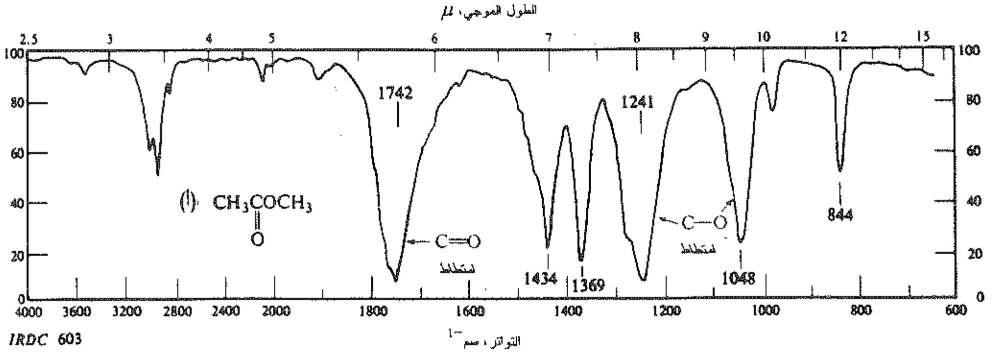
$$\underset{\text{مكافئ واحد}}{RCOOR'} + \underset{\text{مكافئ واحد}}{OH^-} \longrightarrow RCOO^- + R'OH$$

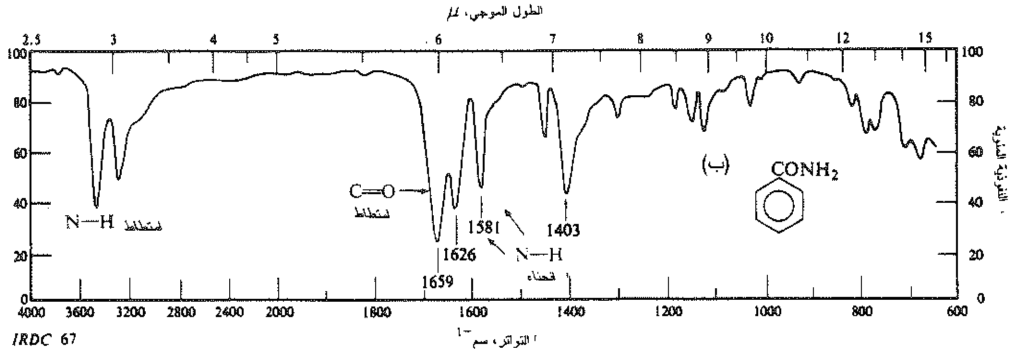
> **مسألة 28.20** (أ) ما هو مكافئ التصبن لأسيتات نظامي البروبيل (ب) ثمة ثمانية إسترات أليفاتية بسيطة أخرى تمتلك مكافئ التصبن نفسه ما هي هذه الإسترات؟ (جـ) ما هو بالمقابل عدد الحموض الأليفاتية البسيطة التي تمتلك هذا الوزن المكافئ؟ (د) هل مكافئ التصبن يساعد في تحديد الهوية بالقدر نفسه الذي يفعل ذلك مكافئ التعادل؟
>
> **مسألة 29.20** (أ) ما هو عدد المكافئات من أساس يستخدم من أجل مول واحد من فتالات المتيل، $o\text{-}C_6H_4(COOCH_3)_2$؟ ما هو مكافئ التصبن لفتالات المتيل؟ (ب) ما هي العلاقة بين مكافئ التصبن وعدد الزمر الإسترية في الجزيء؟ (جـ) ما هو مكافئ التصبن لستيرات الغليسريل (ثلاثي ستيرويل الغليسرول)؟

25.20 التحليل الطيفي لمشتقات الحموض الكربوكسيلية

Spectroscopic analysis of carboxylic acid derivatives

تحت الأحمر. يظهر الطيف تحت الأحمر لمركب أسيلي عصابة قوية بجوار 1700 سم$^{-1}$ نتوقع أنها ترجع إلى امتطاط C=O (انظر الشكل 2.20).





الشكل 2.20 : طيفا تحت الأحمر لـ (أ) أستات المتيل و (ب) البنزاميد.

يعتمد الطيف الدقيق على الطائفة التي ينتمي إليها المركب (انظر الجدول 3.20)، كما يعتمد، من أجل فرد من أفراد طائفة، خاصة، على بنيته الدقيقة. فمن أجل الإسترات، على سبيل المثال:

امتطاط قوي C=O

RCOOR 1740 سم$^{-1}$ ArCOOR 1715 - 1730 سم$^{-1}$ RCOOAr 1770 سم$^{-1}$

أو أو

—C=C—COOR RCOOC=C—

تتميز الإسترات عن الحموض الكربوكسيلية بغياب العصابة O–H. كما تتميز عن الكيتونات بالعصابتين الامتطاطيتين C–O القويتين في المنطقة 1050 ــ 1300 سم$^{-1}$؛ كما يعتمد موضع هذه العصائب، كثيراً، على بنية الإستر.

تبدي الأميدات ($RCONH_2$)، إلى جانب العصابة الكربونيلية، امتصاصاً يعزى إلى امتطاط N–H في المنطقة 3050 - 3550 سم$^{-1}$. (يعتمد عدد العصائب وموقعها على درجة الربط الهيدروجيني)، وآخر يعزى إلى انحناء N–H في المنطقة 1600 - 1640 سم$^{-1}$.

الجدول 3.20 : الامتصاص تحت الأحمر لبعض المركبات الأكسجينية

المركب	O–H سم⁻¹	C–O سم⁻¹	C=O سم⁻¹
الكحولات	3600 - 3200	1200 - 1000	–
الفينولات	3600 - 3200	1230 - 1140	–
الإيترات الأليفاتية	–	1150 - 1060	–
الإيترات العطرية	–	1275 - 1200 1075 - 1020	–
الألدهيدات والكيتونات	–	–	1725 - 1675
الحموض الكربوكسيلية	3000 - 2500	1250	1725 - 1680
الإسترات	–	1300 - 1050 (عصابتان)	1740 - 1715
كلوريدات الحموض	–	–	1810 - 1750
الأميدات ($RCONH_2$)	(3550 - 3050 N–H)	–	1690 - 1650

NMR. تمتص بروتونات الجزء الألكيلي من الإستر ($RCOOCH_2R'$)، كما نرى في الجدول 4.17، بعيداً في الحقل المنخفض أكثر من بروتونات الجزء الأسيلي (RCH_2COOR').

كما يظهر امتصاص بروتونات الأميد CO–NH– في المجال δ 5 - 8، على شكل سنام عريض نموذجي.

CMR. يمتص كربون الكربونيل في هذه المشتقات الوظيفية في المجال δ 150 – 180، أي في المنطقة نفسها، على وجه التقريب، التي يمتص فيها كربون الكربونيل في الحموض الكربوكسيلية.

مسائل

1. ارسم بنى وأعطِ أسماء:

(أ) الإسترات المتماكبة التسعة ذات الصيغة $C_5H_{10}O_2$.

(ب) الإسترات المتماكبة الستة ذات الصيغة $C_8H_8O_2$.

(جـ) إسترات المتيل المتماكبة الثلاثة ذات الصيغة $C_7H_{12}O_4$.

2. اكتب معادلات متوازنة، مسمياً جميع المنتجات العضوية، من أجل تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) كلوريد نظامي البوتيريل مع:

(أ) H_2O

(ب) الكحول الإيزوبروبيلي

(جـ) بارا نترو الفينول

(د) الأمونيا

(هـ) التولوين، $AlCl_3$

(و) النتروبنزين، $AlCl_3$

(ز) $NaHCO_3$ (مائية)

(ح) $AgNO_3$ الكحولية

(ط) CH_3NH_2

(ي) $(CH_3)_2NH$

(ك) $(CH_3)_3N$

(ل) $C_6H_5NH_2$

(م) $(C_6H_5)_2CuLi$

(ن) C_6H_5MgBr

(تأكد من إجاباتك من أجل (ط) حتى (ل) في الفقرة 7.23).

3. أجب عن المسألة 2 من (أ) حتى (ل) من أجل أنهيدريد الأسيتيك.

4. اكتب معادلات تبين تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) أنهيدريد السوكسينيك مع:

(أ) NaOH المائي والساخن
(ب) الأمونيا المائية
(جـ) الأمونيا المائية ثم HCl الممدد والبارد
(د) الأمونيا المائية ثم تسخين شديد
(هـ) الكحول البنزيلي
(و) التولوين و $AlCl_3$ وحرارة

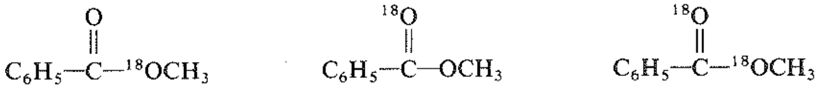
5. اكتب معادلات متوازنة وسمِّ جميع المنتجات العضوية لتفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) فنيل الأسيتاميد مع: (أ) HCl (المائي) والساخن، (ب) NaOH (المائي) والساخن.

6. أجب عن المسألة 5 من أجل فنيل الأسيتونتريل.

7. اكتب معادلات متوازنة وسم جميع المنتجات العضوية من أجل تفاعل (إذا كان ثمة تفاعل) نظامي بوتيرات المتيل مع:

(أ) H_2SO_4 (المائي) والساخن
(ب) KOH (المائي) والساخن
(جـ) الكحول الإيزوبروبيلي + H_2SO_4
(د) الكحول البنزيلي + $C_6H_5CH_2ONa$
(هـ) الأمونيا
(و) بروميد فنيل المغنزيوم
(ز) بروميد إيزوبوتيل المغنزيوم
(ح) $LiAlH_4$ ثم حمض

8. أوجز اصطناع كل من المركبات الموسومة التالية مستخدماً $H_2{}^{18}O$ مصدراً لـ ^{18}O.



(أ) (ب) (جـ)

تنبأ بالمنتجات التي يمكن استحصالها من كل من المركبات السابقة عند الحلمهة القلوية في الماء العادي H_2O.

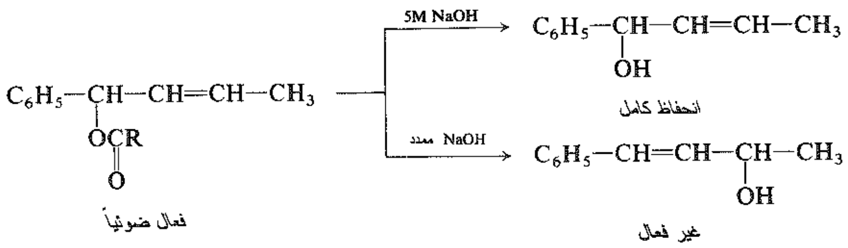
9. أوجز اصطناع كل من المركبات الموسومة التالية مستخدماً $^{14}CO_2$ أو $^{14}CH_3OH$ و $H_2{}^{18}O$ مصدراً للذرات «الموسومة».

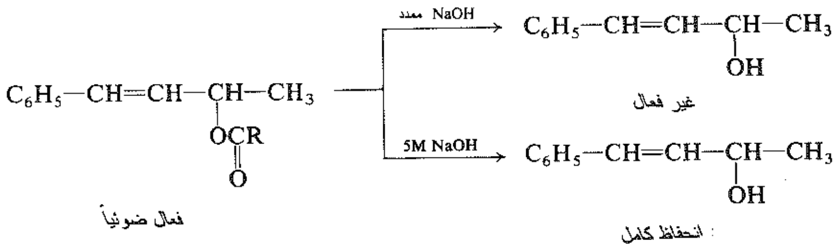
(أ) $CH_3CH_2{}^{14}COCH_3$
(ب) $CH_3CH_2CO^{14}CH_3$
(جـ) $CH_3{}^{14}CH_2COCH_3$
(د) $^{14}CH_3CH_2COCH_3$
(هـ) $C_6H_5{}^{14}CH_2CH_3$
(و) $C_6H_5CH_2{}^{14}CH_3$
(ز) $CH_3CH_2C^{18}OCH_3$

10. تنبأ بمنتج تفاعل γ-بوتيرو اللاكتون مع (أ) الأمونيا و (ب) $LiAlH_4$ و (جـ) $C_2H_5OH + H_2SO_4$.

11. عولج كحول ثانوي البوتيل ذو التدوير +13.8° بكلوريد التوزيل ثم تركت التوزيلات الناتجة لتتفاعل مع بنزوات الصوديوم تم الحصول على بنزوات ثانوي البوتيل. وقد أعطت الحلمهة القلوية لهذا الإستر كحولاً ثانوي البوتيل ذا تدوير +13.4°. في أية خطوة قد حدث الانقلاب؟ كيف تعلل ذلك؟

12. علل المشاهدات التالية:





13. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة تكون مفيدة في التمييز بين:

(أ) حمض البروبيونيك وأسيتات المتيل

(ب) نظامي البوتيريل وكلوريد نظامي البوتيل

(جـ) بارا نترو البنزاميد وبارا نتروبنزوات الإتيل

(د) ثلاثي ستيرات الغليسريل وثلاثي أوليات الغليسريل

(هـ) البنزونتريل ونترو البنزين

(و) أنهيدريد الأسيتيك وكحول نظامي البوتيل

(ز) أحادي بالميتات الغليسريل وثلاثي بالميتات الغليسريل

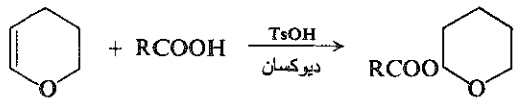
(ح) بنزوات الأمونيوم والبنزاميد

(ط) حمض بارا برومو البنزويك وبروميد البنزويل

أخبر بدقة ما تفعله وما تراه.

14. أخبر كيف يمكن فصل المزائج التالية بوسائل كيميائية، مستعيداً كل مكون بشكل نقي معقول: (أ) حمض البنزويك وبنزوات الإتيل، (ب) نظامي الفاليرونتريل وحمض نظامي الفاليريك، (جـ) بنزوات الأمونيوم والبنزاميد. أخبر بدقة ما تفعله وما تراه.

15. تحجب الزمر الكربوكسيلية، في أغلب الأحيان، بالتفاعل مع ثنائي الهيدروبيران (الفقرة 19.18)، الذي يعطي إسترات مستقرة تجاه الأسس لكنها تتحلمه بسهولة بالحموض المائية المحددة. علل بالتفصيل تشكل هذه الإسترات وسهولة حلمهتها.



ثنائي هيدروبيران
(DHP)

إستر رباعي هيدروبيرانيل
(RCOOTHP)

16. تعطي معالجة 2،4-البنتان ديون بـ KCN وحمض الأسيتيك متبوعة بحلمهة منتجين A و B. ويكون كلا A و B حمضاً ثنائي كربوكسيليك له الصيغة $C_7H_{12}O_6$. ينصهر A عند 98°س. وعندما يسخن B فإنه يعطي في البداية حمضاً لاكتونياً ($C_7H_{10}O_5$، ن.ا. 90°س) ثم يعطي في النهاية ثنائي لاكتوناً ($C_7H_8O_4$، ن.ا. 105°س). (أ) ما هي بنية B التي تتيح تشكل كلا أحادي اللاكتون وثنائي اللاكتون بسهولة؟ (ب) ما هي بنية A؟ (تلميح: استخدم نماذج).

17. أعطِ بنى (بما فيها التشكيلات عندما تكون ذات صلة وثيقة بالموضوع) المكونات C حتى O:

(أ) اليوريا (H_2NCONH_2) + NaOH الممدد والساخن ⟵ $C + NH_3$

(ب) الفوسجين ($COCl_2$) + C_2H_5OH جزيء واحد، ثم، + NH_3 ⟵ $D(C_3H_7O_2N)$

(جـ) برومو البنزين + Mg وإيتر ⟵ $E(C_6H_5MgBr)$

E + أكسيد الإيتيلين، ثم H^+ ⟵ $F(C_8H_{10}O)$

$F + PBr_3$ ⟵ $G(C_8H_9Br)$

$G + NaCN$ ⟵ $H(C_9H_9N)$

$H + H_2SO_4$ وحرارة وماء ⟵ $I(C_9H_{10}O_2)$

$I + SOCl_2$ ⟵ $J(C_9H_9OCl)$

J + HF لامائي ⟵ $K(C_9H_8O)$

$K + H_2$ وحفاز ⟵ $L(C_9H_{10}O)$

$L + H_2SO_4$ وتسخين ⟵ $M(C_9H_8)$

(د) كلوريد الأسيتيل + مفروق-2-متيل حلقي الهكسانول ⟵ N

N + NaOH (مائي) + حرارة ⟵ O + أسيتات الصوديوم

18. (أ) يعطي (–)-الأريتروز (–)-erythrose، $C_4H_8O_4$، نتيجة إيجابية مع كاشف تولنز ومحلول بينيديكت (الفقرة 6.34) ويتأكسد بماء البروم ويتحول إلى حمض فعال ضوئياً، $C_4H_8O_5$. وينتج عندما يعالج بأنهيدريد الأسيتيك المركب $C_{10}H_{14}O_7$. كما يستهلك الأريتروز ثلاثة جزيئات من HIO_4 وينتج ثلاثة جزيئات من حمض الفورميك وجزيء واحد من الفورم ألدهيد. وعند أكسدة الأريتروز بحمض النتريك يعطي مركباً غير فعال ضوئياً يمتلك الصيغة $C_4H_6O_6$.

يبدي (–)-التريوز (–)-threose، وهو مماكب للأريتروز، سلوكاً كيميائياً مشابهاً باستثناء الأكسدة بحمض النتريك التي تعطي مركباً فعالاً ضوئياً له الصيغة $C_4H_6O_6$.

في ضوء هذه الشواهد ما هي البنية أو البنى الممكنة من أجل (–)-الأريتروز؟ ومن أجل (–)-التريوز؟

(ب) عندما يعالج *R*-الغليسر ألدهيد، $CH_2OHCHOHCHO$، بسيانيد ويحلمه المركب الناتج فإنه يتشكل حمضان أحاديا الكربوكسيل (انظر المسألة 14 من مسائل نهاية الفصل 18). هذان الحمضان مماثلان للحمضين المستحصلين عند أكسدة (–)-التريوز و (–)-الأريتروز بماء البروم.

ضع بنية وحيدة لـ (–)-الأريتروز ولـ (–)-التريوز.

19. يعطي *N،N*-ثنائي متيل الأسيتاميد، في درجة حرارة الغرفة، ثلاث أحاديات حادة متساوية المساحة في طيف

NMR البروتوني. وعندما ترفع درجة الحرارة يزداد عرض قمتين من هذه القمم (ولا يتغير عرض الثالثة) وأخيراً عند الدرجة 110°س تصبحان أحادية واحدة حادة. (أ) كيف تعلل ذلك؟ ما دلالة ذلك بالنسبة لبنية الأميد؟ (ب) ماذا تتوقع أن ترى في طيف CMR لهذا المركب في درجة حرارة الغرفة؟ وفي الدرجة 110°س؟

20. أي من المركبات التالية (إذا كان ثمة أي منها) يسبب كل من الأطياف تحت الحمراء المبينة في الشكل 3.20؟

أسيتات الإتيل	حمض الميتاكريليك [CH_2=CH(CH_3)COOH]
أكريلات الإتيل (CH_2=CHCOOC_2H_5)	الميتاكريلاميد [CH_2=C(CH_3)CONH_2]
حمض إيزو البوتيريك	فنيل الأسيتاميد

21. أعط بنية أو بنى تتوافق مع أطياف NMR البروتونية المبينة في الشكل 4.20.

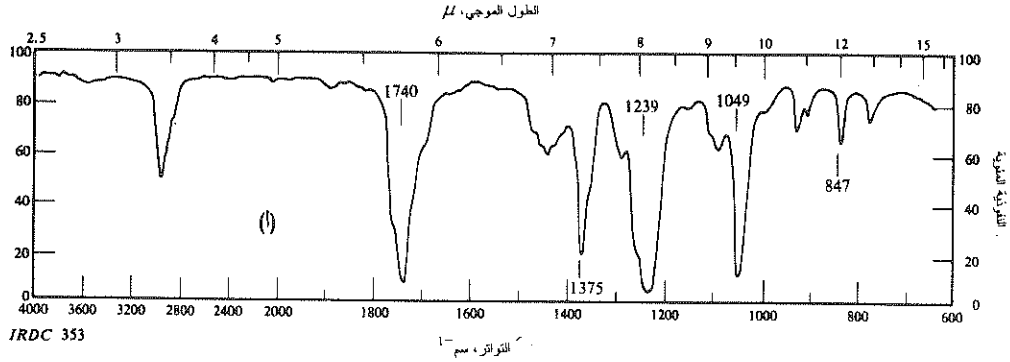
22. أعط بنية أو بنى تتوافق مع أطياف NMR البروتوني المبين في الشكل 5.20.

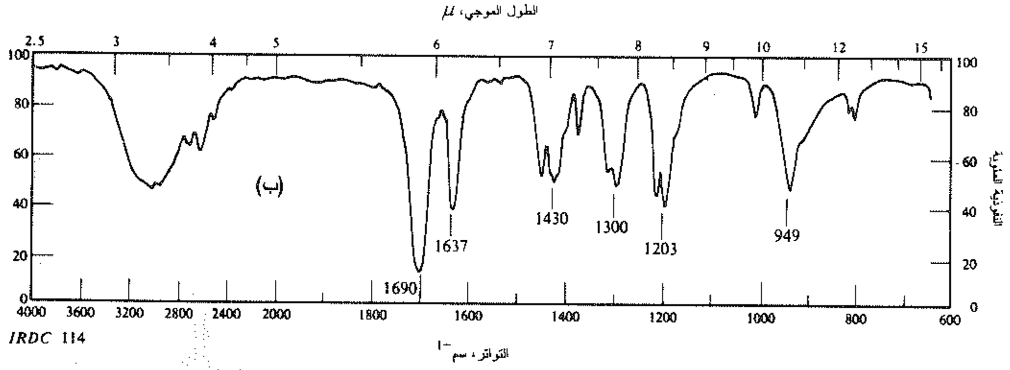
23. أعط بنية أو بنى تتوافق مع طيفي CMR المبينين في الشكل 6.20.

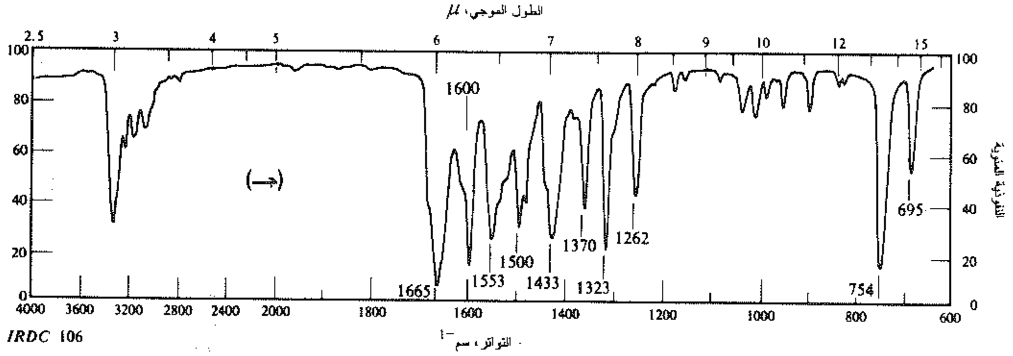
24. أعط بنية أو بنى تتوافق مع كل من أطياف CMR المبينة في الشكل 7.20.

25. أعط بنى المركبات P و Q و R اعتماداً على أطيافها تحت الحمراء (الشكل 8.20) وعلى أطياف NMR البروتونية لها (الشكل 9.20).

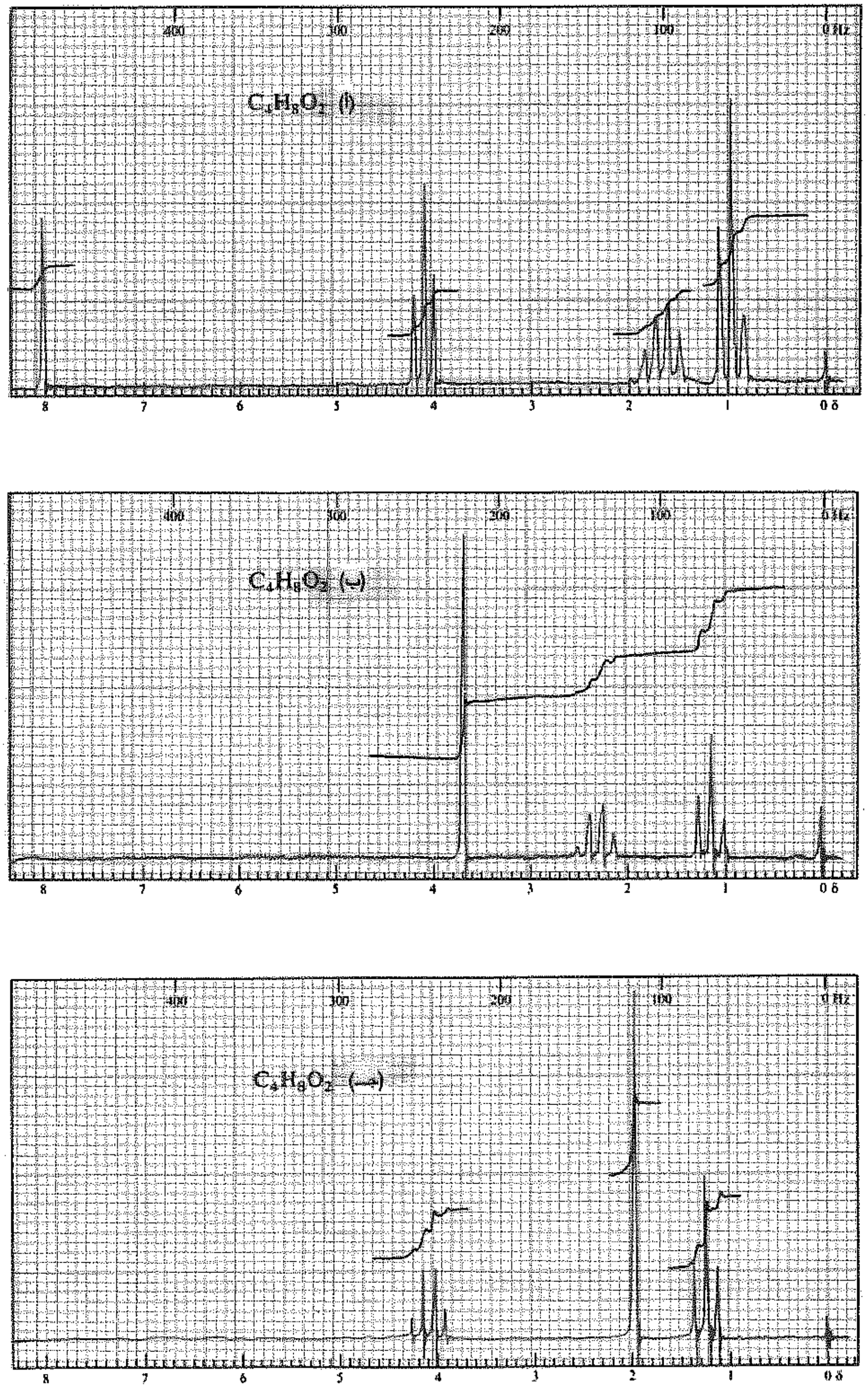
26. أعط بنية المركب S اعتماداً على طيفه تحت الأحمر وطيفي CMR و NMR البروتوني له المبينين في الشكل 10.20.



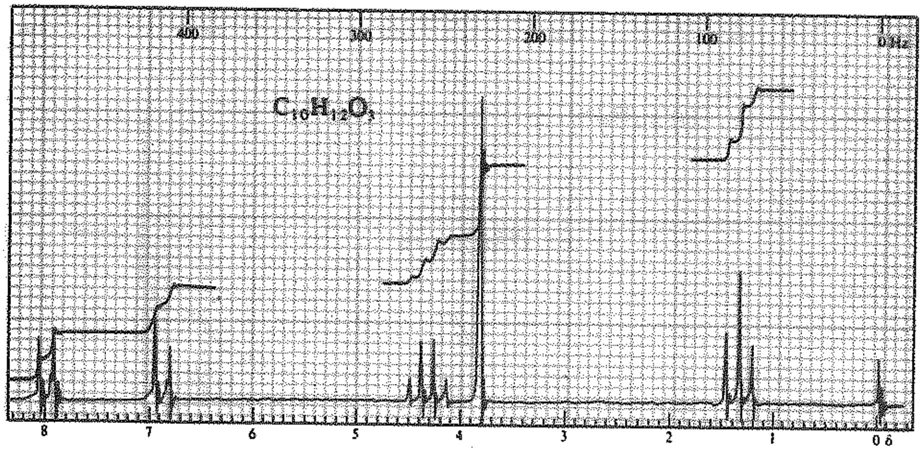




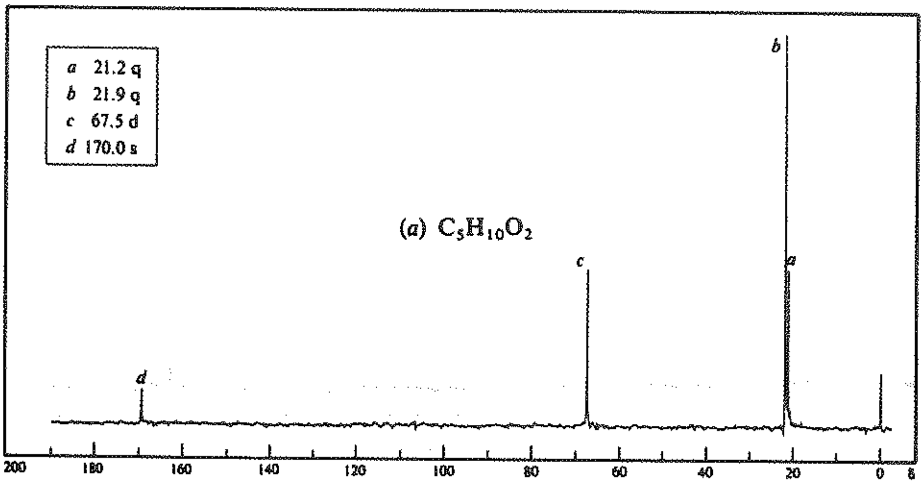
الشكل 3.20 : الأطياف تحت الحمراء من أجل المسألة 20



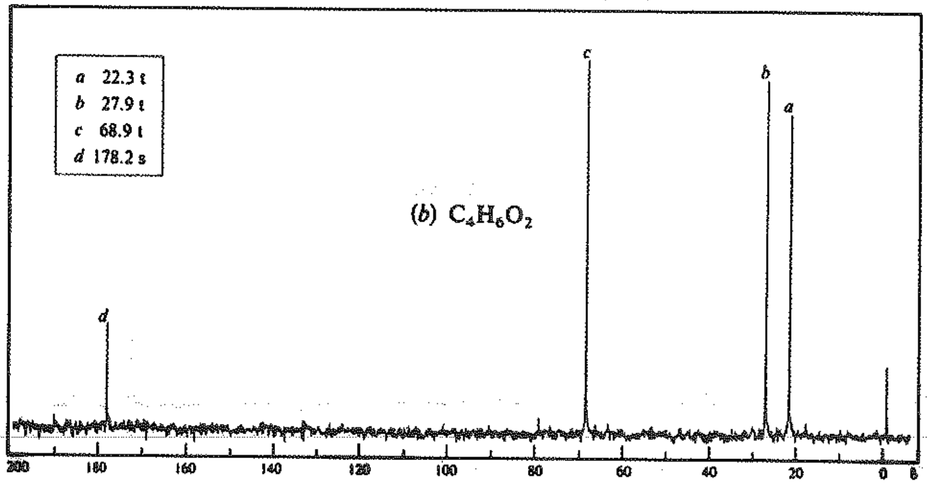
الشكل 4.20 : أطياف NMR البروتونية من أجل المسألة 21.



الشكل 5.20 : طيف NMR البروتوني من أجل المسألة 22.

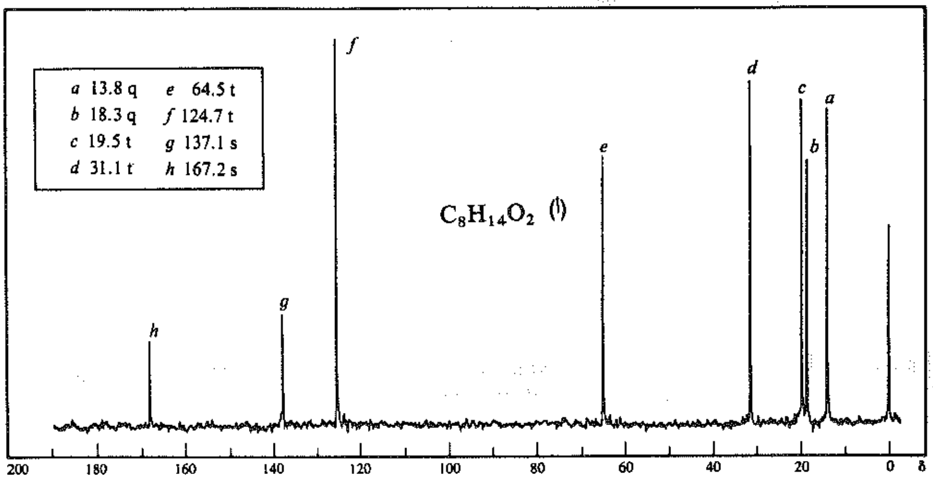


Sadtler 2830C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).

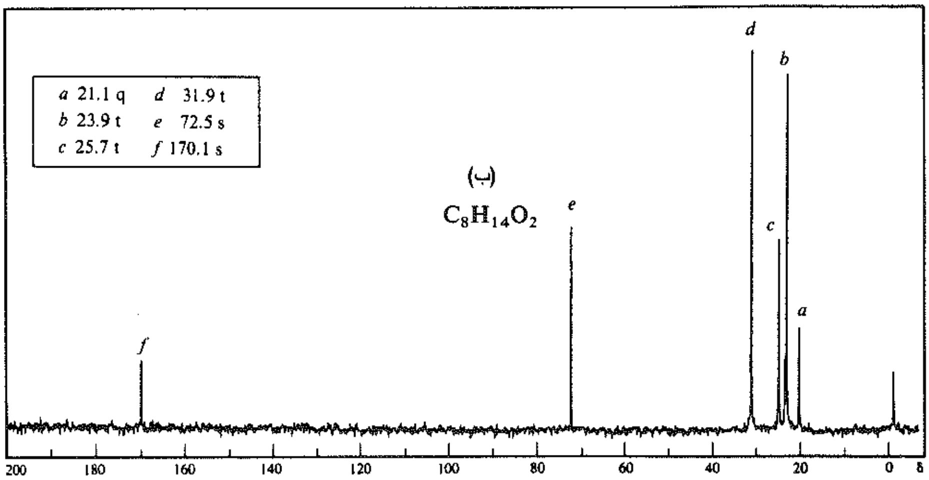


Sadtler 706C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

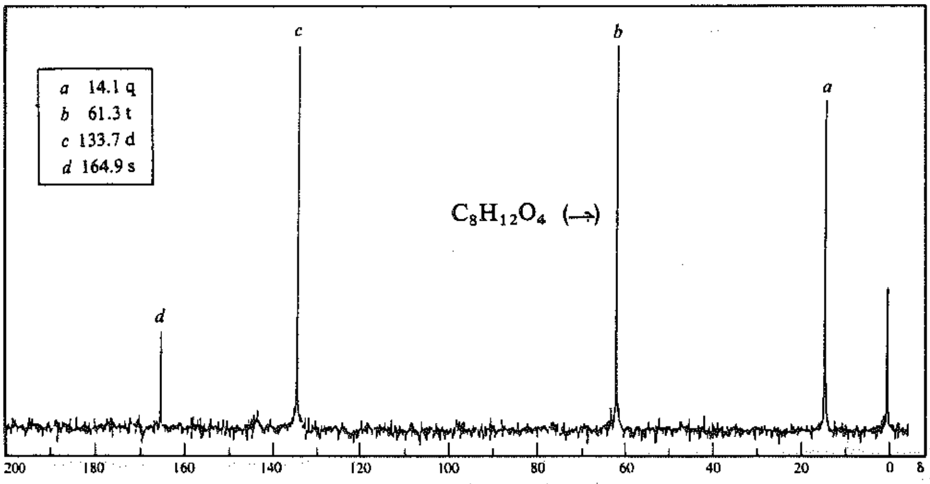
الشكل 6.20 : طيفا CMR من أجل المسألة 23.



Sadtler 2062C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).

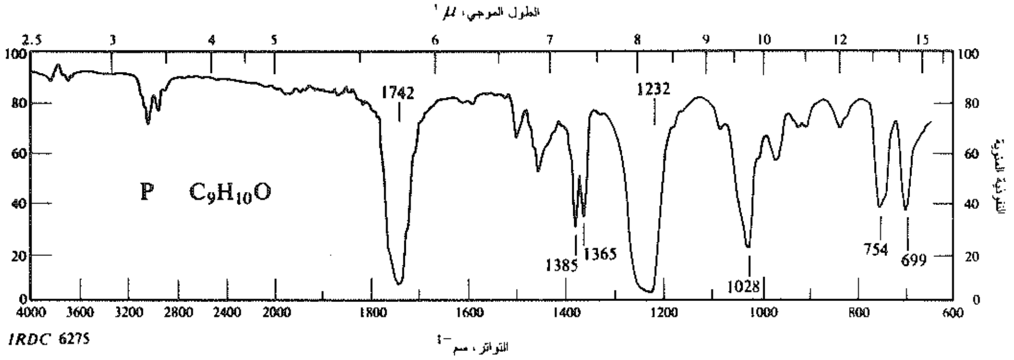


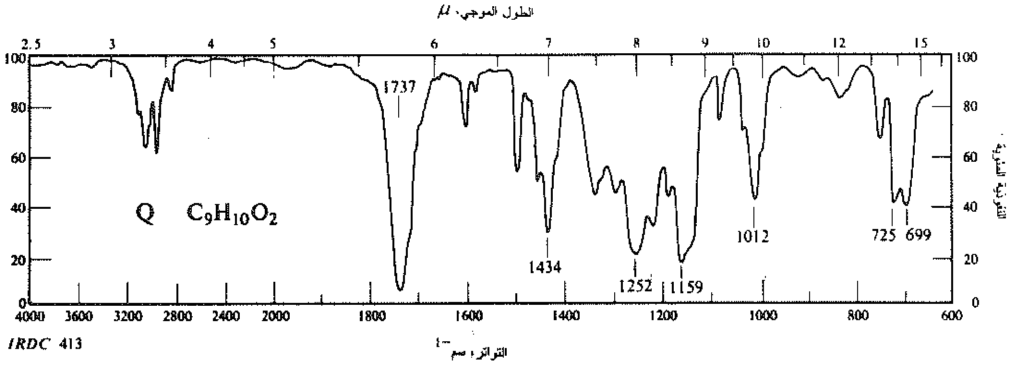
Sadtler 1149C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

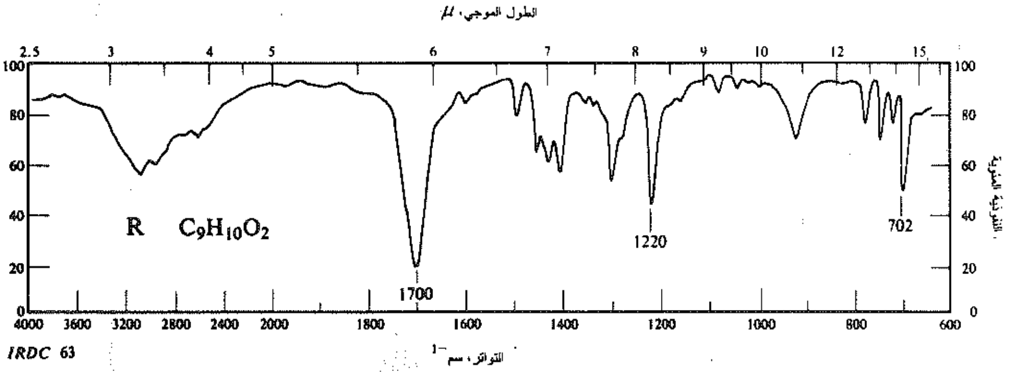


Sadtler 154C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1976).

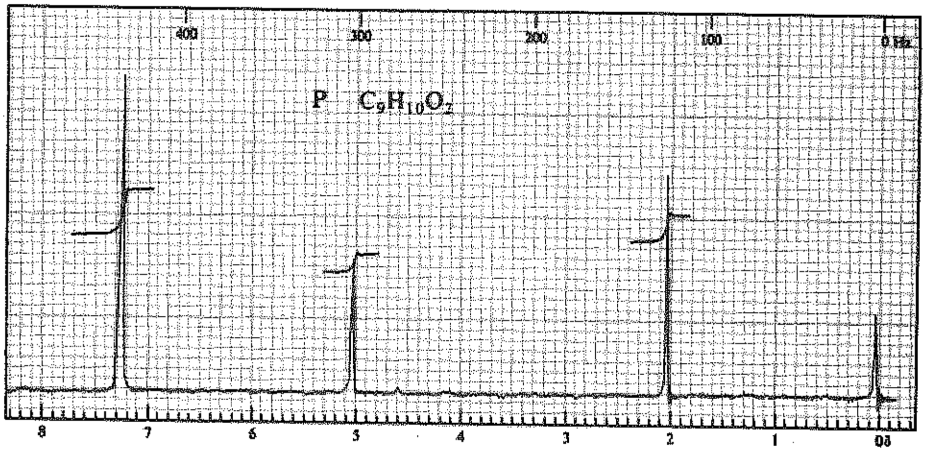
الشكل 7.20 : أطياف CMR من أجل المسألة 24.

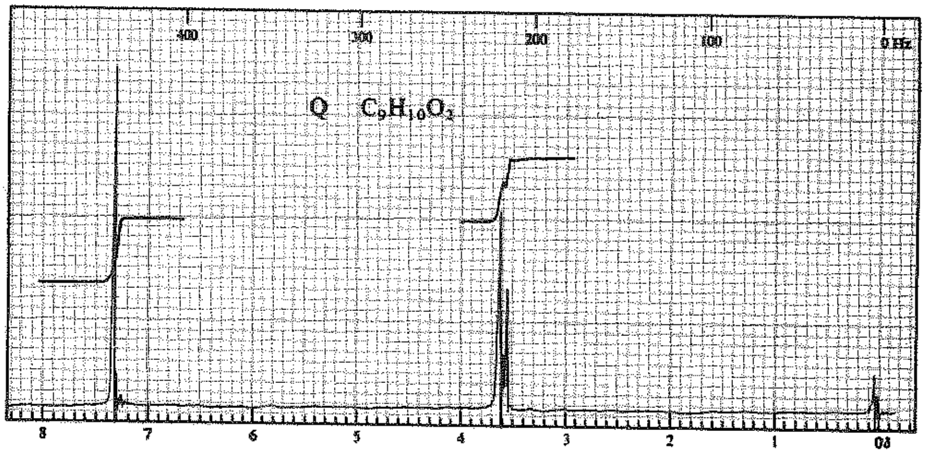


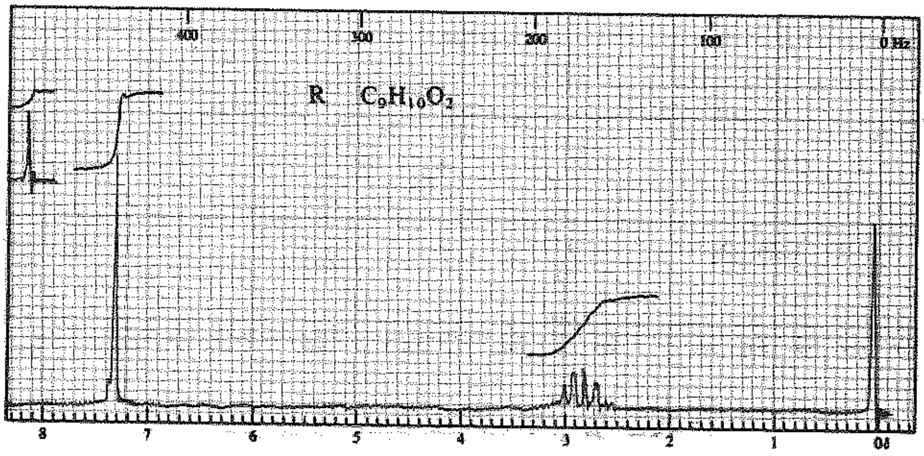




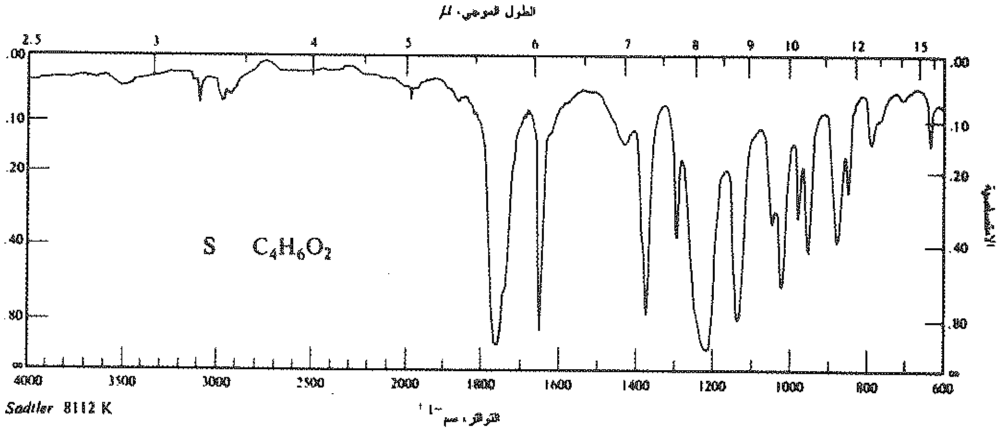
الشكل 8.20 : الأطياف تحت الحمراء من أجل المسألة 25.

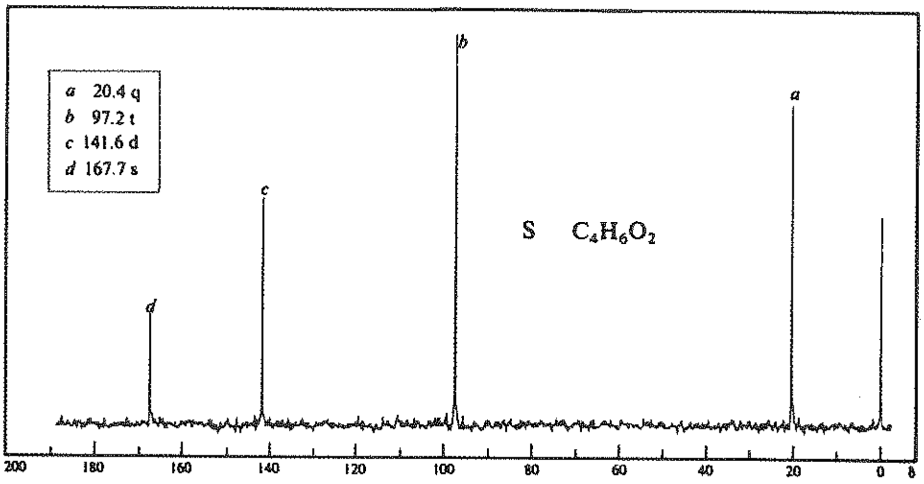




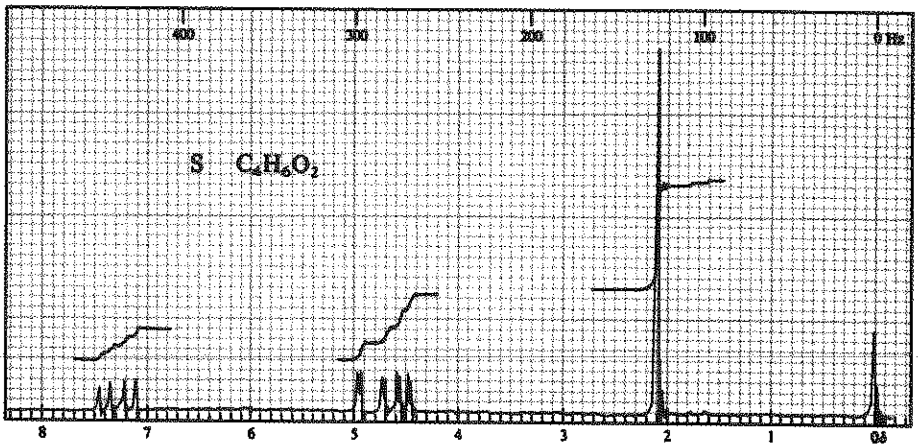


الشكل **9.20**: أطياف NMR البروتونية من أجل المسألة 25.

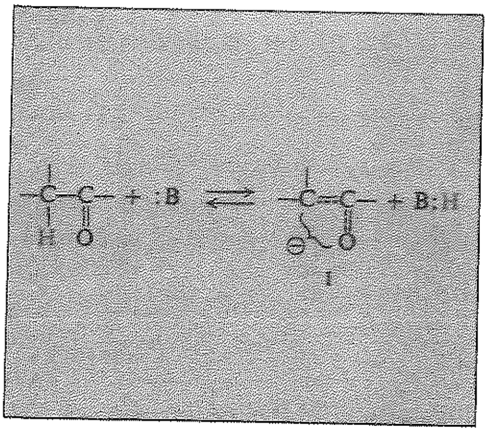




Sadtler 1841C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



الشكل 10.20 : أطياف تحت الأحمر وCMR وNMR البروتوني من أجل المسألة 26.



21

الكربانيونات I — Carbanions I

التكاثف الألدولي وتكاثف كلايزن — *Aldol and Claisen Condensation*

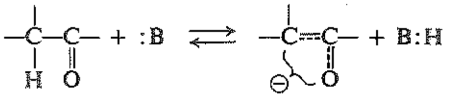
1.21 حموضة هيدروجينات α– Acidity of α–hydrogens

عرضنا في مقدمتنا عن الألدهيدات والكيتونات أن الزمرة الكربونيلية هي التي تعين إلى حد كبير كيمياء هذه المركبات. وقد رأينا جزئياً في حينه كيف تقوم الزمرة الكربونيلية بذلك بتقديمها الموقع الذي تحدث عليه الإضافة النوكليوفيلية.

ولا يقتصر دور الزمرة الكربونيلية على كونها زمرة وظيفية إذ تلعب أيضاً دور المبادل، مثلها في ذلك مثل كل من الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون وحلقة البنزين.

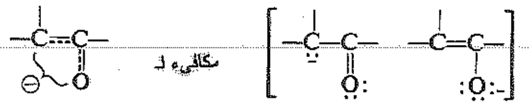
سوف نستعرض الآن الدور الآخر للزمرة الكربونيلية في تمتين حموضة ذرات الهيدروجين المرتبطة بالكربون–α مما يؤدي إلى إنتاج فئة كاملة من التفاعلات الكيميائية.

يؤدي تأين هيدروجين –α



I

إلى تشكل الكربانيون I وهو هجين طنيني resonance hybrid للبنيتين II و III.



I II III

لا يكون هذا الطنين ممكناً إلا باشتراك الزمرة الكربونيلية، ولا تستطيع الكربانيونات المتشكلة بتأين هيدروجينات–β، هيدروجينات –σ... إلخ. في المركبات المشبعة أن تبدي مثل هذا النوع من الطنين.

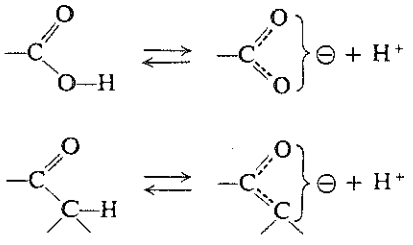
مسألة 1.21 أي البنيتين II أو III يتوقع أن يكون إسهامها أكبر في تشكيل الكربانيون I؟ ولماذا؟

مسألة 2.21 علل حقيقة أن حموضة المركب ثنائي الكيتون 2،4-البنتانديون مماثلة تقريباً لحموضة الفينول وتتفوق كثيراً على حموضة الأسيتون مثلاً، بيّن أي الهيدروجينات هي الأكثر حموضة؟

مسألة 3.21 كيف يمكن تعليل التسلسل التالي في الحموضة؟

$$(C_6H_5)_3CH > (C_6H_5)_2CH_2 > C_6H_5CH_3 > CH_4$$

وهكذا تؤثر الزمرة الكربونيلية في حموضة هيدروجينات-α بالطريقة ذاتها التي تؤثر فيها في حموضة الحموض الكربوكسيلية أي بمساعدتها على حيازة شحنة الأنيون السالبة.

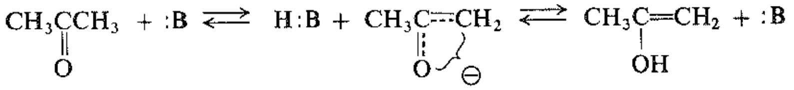


I

يتضمن الطنين في I بنيتين (II و III) مختلفتين تماماً في استقرايتهما وبالتالي فهو أقل أهمية بكثير من الطنين المتضمن بنيتين متكافئتين المصادف في أيون الكربوكسيلات.

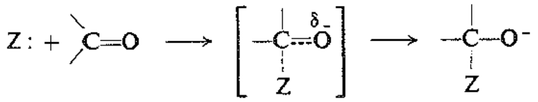
يلاحظ وبالمقارنة مع هيدروجين زمرة COOH- أن ذرات الهيدروجين في الموقع α في الألدهيد أو الكيتون ذات حموضة ضعيفة جداً، والشيء المهم هنا هو أنها أكثر حموضة من ذرات الهيدروجين في أي موقع آخر في الجزيء وهي ذات حموضة كافية لتوليد تراكيز ذات قيمة - لكن متدنية - من الكربانيونات.

يدعى المركب (I) كربانيوناً نظراً لأنه الأساس المترافق conjugate base لحمض كربوني، أي الذي يفقد بروتونه من الكربون. تعزى الاستقرارية التي تعطي هذه الأيونات أهميتها من ناحية ثانية إلى الحقيقة المؤكدة أن معظم الشحنة يحملها الأكسجين وليس الكربون. وغالباً ما يسمى الكربانيون من هذا النوع والذي يستمد ثباته من مجاورته زمرة الكربونيل أنيون إينولات enolate anion نظراً لأن الأنيون هو الأساس المترافق ليس للشكل الكيتوني للمركب الكربونيلي فحسب، بل للشكل الإينولي أيضاً (الفقرة 10.12). مثال:



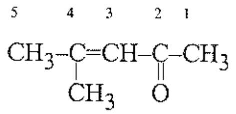
كيتو حمض — أنيون الإينولات أساس مترافق — إينول حمض

وقد رأينا آنفاً (الفقرة 7.18) أن طواعية الزمرة الكربونيلية للهجوم النوكليوفيلي يعود إلى مقدرة الأكسجين على حيازة الشحنة السالبة التي تنشأ نتيجة لهذا الهجوم.



وهذه هي خاصة الأكسجين ذاتها التي هي أساس حموضة هيدروجينات-α. لقد بدأنا بخاصتين كيميائيتين غير متصلتين ظاهرياً للمركبات الكربونيلية وعزيناهما إلى منشأ مشترك واحد دلالة على البساطة التي تبرز التشويش الظاهري للكيمياء العضوية.

مسألة 4.21 لدى تفاعل محلول مائي من سيانيد الصوديوم NaCN مع مركب كيتوني من الشكل α،β- غير المشبع مثل:



تضاف CN^- إلى الكربون C-4 وليس إلى الكربون C-2. (أ) كيف تفسر هذا السلوك؟ (ب) ما هو المنتج المتوقع عزله من مزيج التفاعل؟ (انظر الفقرتين 10.18 و 22.11) (تحقق من إجابتك من الفقرة 5.27).

2.21 التفاعلات المتضمنة للكربانيونات Reactions involving carbanions

توجد الزمرة الكربونيلية في مركبات غير الألدهيدات والكيتونات مثلاً في الإسترات. وحيثما وجدت تجعل الهيدروجينات -α ذات خواص حمضية وتساعد بالتالي على تشكل الكربانيونات.

ونظراً لأن هيدروجينات-α ذات حموضة ضعيفة تكون الأنيونات الكربونية ذات أساسية عالية وبالتالي تكون جسيمات تفاعلية جيدة حيث تسلك في تفاعلاتها كما هو متوقع على أنها نوكليوفيلات. تستطيع الكربانيونات بوصفها نوكليوفيلات أن تهاجم الكربون وتشكل بذلك روابط كربون - كربون. تعد تقوية الحموض بوساطة الزمر الكربونيلية على الأرجح ومن وجهة نظر الاصطناع واحداً من أهم التأثيرات البنيوية في الكيمياء العضوية.

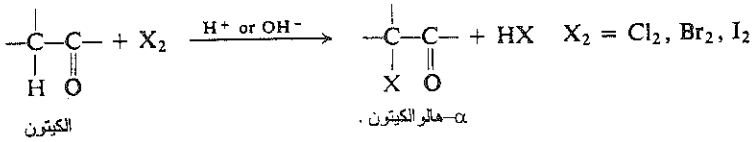
سوف نبرز أولاً سلوك الكيتونات تجاه الهالوجينات ونتحقق في الوقت نفسه بالدليل من وجود الكربانيون، كما وسوف نرى مثالاً رائعاً على تطبيق الحركية، والكيمياء الفراغية والقوائف النظائرية isotopic tracers في فهم آليات التفاعل. وسوف نعرض بهذا الصدد أيضاً بعضاً من الدور الذي تلعبه التوتوميرية كيتو - إنول keto-enol tautomerism في كيمياء المركبات الكربونيلية. وسنعرج بعد ذلك على تفاعلات تقوم فيها الزمرة الكربونيلية بكلا دوريها:

- التكاثف الألدولي حيث يضاف الكربانيون المتولد من أحد جزيئات الألدهيد أو الكيتون بوصفه نوكليوفيلاً إلى الزمرة الكربونيلية في جزيء آخر.
- تكاثف كلايزن حيث يهاجم الكربانيون المتولد في جزيء إستر واحد الزمرة الكربونيلية في جزيء آخر حيث يكون الحاصل النهائي استبدال زمرة الأسيل acyl substitution.

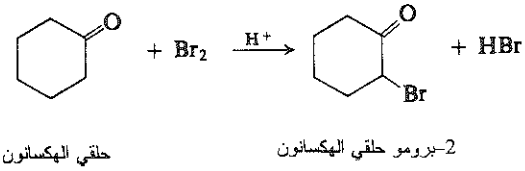
ولكن كما نعلم لا تهاجم النوكليوفيلات الكربون الكربونيلي فحسب بل كربون هاليدات الألكيل والمركبات ذات الصلة بها محدثة استبدالاً نوكليوفيلاً أليفاتياً (الفصل 5).

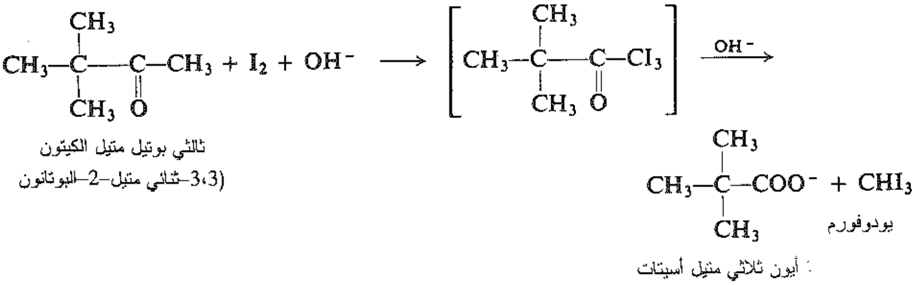
يقوم الكربانيون بذلك أيضاً كما سنرى في اصطناعات إستر المالونيك وإستر الأسيتو أسيتيك malonic ester and acetoacetic ester Anytheses (الفصل 25). سنصادف بعدها في إضافة مايكل Michael addition (الفقرة 7.27) أن ثمة كربانيونات، مثلها في ذلك مثل النوكليوفيلات الأخرى، تقوم بإضافة نوكليوفيلي مترافق إلى المركبات الكربونيلية α،β- غير المشبعة (الفصل 27).

1. هلجنة الكيتونات. الفقرتين 3.21، 4.21.



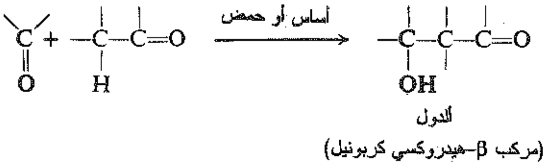
أمثلة:



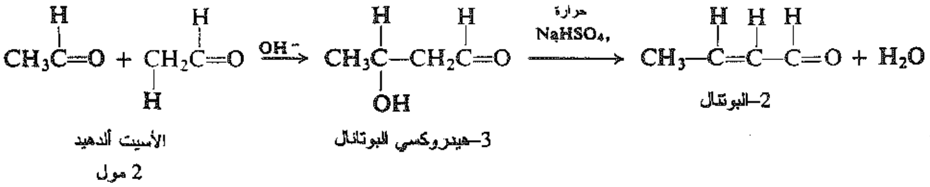


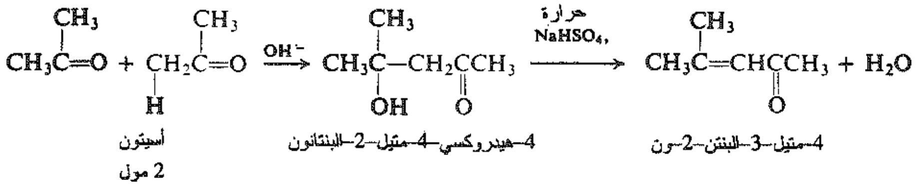
2. الإضافة النوكليوفيلية إلى المركبات الكربونيلية.

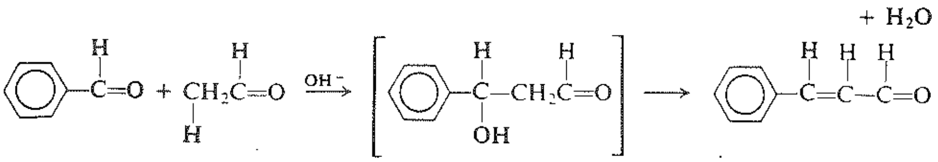
(أ) التكاثف الألدولي. نوقش في الفقرات 5.21 - 8.21.



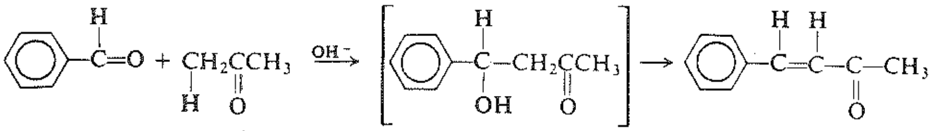
أمثلة:







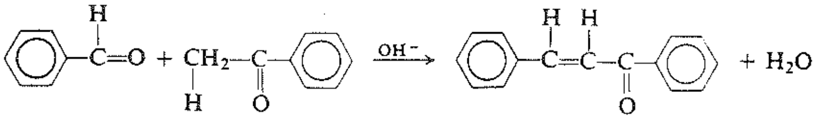
البنز ألدهيد   الأسيت ألدهيد   3-فنيل-2-البروبنال



البنز ألدهيد   الأسيتون   بنزال الأسيتون

(البنزال هو $C_6H_5H_4=$)

(4-فنيل-3-البوتن-2-ون)



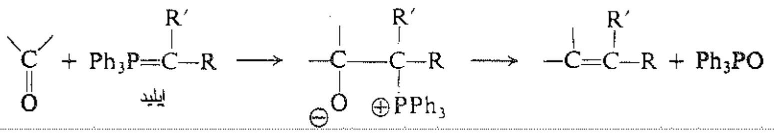
البنز ألدهيد   الأسيتوفينون   بنزال الأسيتوفينون

(3،1-ثنائي فنيل-2-البروبن-1-ون)

(ب) التفاعلات ذات الصلة بالتكاثف الألدولي. نوقشت في الفقرة 9.21.

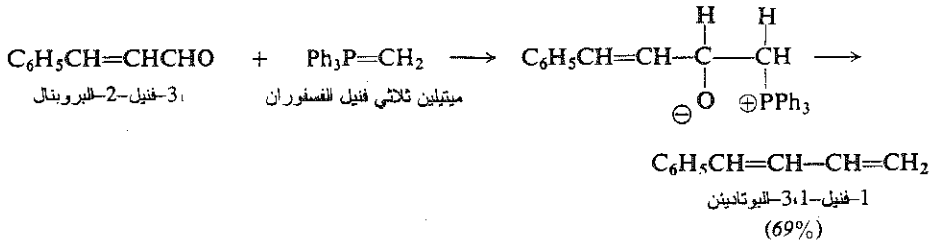
(جـ) إضافة كواشف غرينيار. نوقشت في الفقرة 14.18.

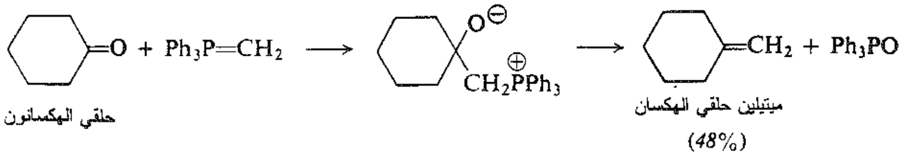
(د) تفاعل فيتغ. نوقش في الفقرة 10.21.



بيتايين

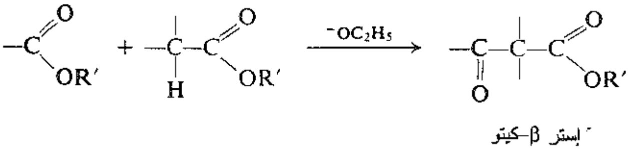
أمثلة:



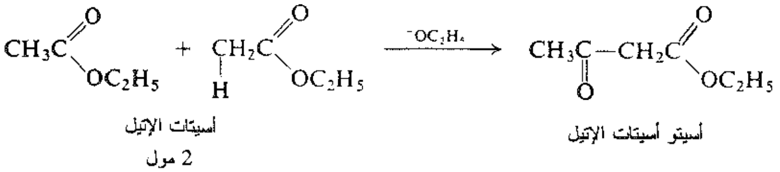


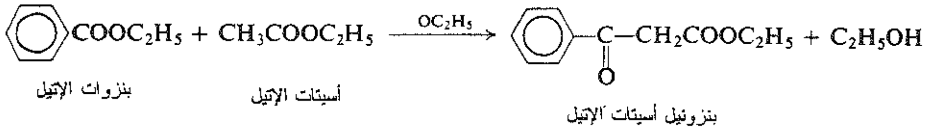
3. الاستبدال الأسيلي النوكليوفيلي.

(أ) تكاثف كلايزن. نوقش في الفقرتين 11.21، 12.21.



أمثلة:





(ب) أسيلة مركبات النحاس العضوية. نوقشت في الفقرة 6.18.

4. الاستبدال الأليفاتي النوكليوفيلي.

(أ) تزاوج هاليدات الألكيل مع مركبات عضوية معدنية. نوقش في الفقرة 17.3.

(ب) اصطناع الأسيتيليدات. نوقش في الفقرة 13.12.

(جـ) ألكلة إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك. نوقش في الفقرتين 2.25، 3.25.

5. الإضافة إلى مركبات الكربونيل α،β- غير المشبعة. الإضافة حسب مايكل. نوقشت في الفقرة7.27.

■

3.21 تفاعل هلجنة الكيتونات المعزز بالأساس Base-promoted halogenation of ketones

يتفاعل الأسيتون مع البروم مشكلاً برومو الأسيتون. يسرع هذا التفاعل بوجود الأسس (مثل أيون الهيدروكسيل وأيون الأسيتات،... إلخ).

تبين الدراسة الحركية أن:

$$CH_3COCH_3 + Br_2 + :B^- \longrightarrow CH_3COCH_2Br + Br^- + H:B$$

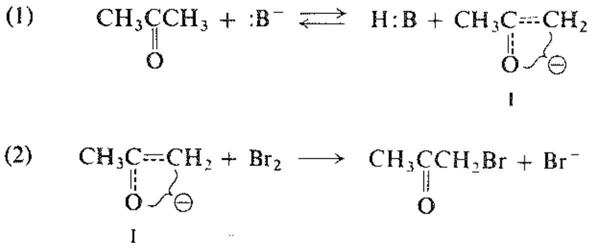
أسيتون   برومو الأسيتون

تتعلق سرعة التفاعل بتركيز كل من الأسيتون، [أسيتون]، والأساس [:B]، ولكنها مستقلة عن تركيز البروم:

السرعة = k [أسيتون] [:B]

وقد واجهتنا سابقاً مثل هذه الحالة (الفقرة 15.5) ونعلم بشكل عام أن استقلال سرعة التفاعل عن تركيز البروم [Br_2]، لا يفسر إلا بأن علاقة سرعة التفاعل التي نحن بصدد قياسها لا تتضمن Br_2. تنسجم الحركية تماما مع الوقائع التالية:

يسحب الأساس ببطء بروتوناً (خطوة 1) من الأسيتون ويكوّن الكربانيون I الذي يتفاعل بسرعة مع البروم (خطوة 2) معطياً برومو الأسيتون. إن خطوة تشكل الكربانيون (1) هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وذلك لأن سرعتها تحدد إجمالي سرعة تتالي التفاعل. تنزع جزيئات البروم الكربانيونات فور تشكلها.



(1) بطيء

(2) سريع

بيّنت الآلية المذكورة آنفاً أن الأساس :B يحمل غالباً شحنة سالبة، وقد يكون الأساس أحياناً معتدلاً، وفي هذه الحالة يكون الحمض المترافق عندها مشحوناً بشحنة موجبة.

يأتي الدعم الكبير لهذا التفسير في حركية تفاعل اليوددة iodination إذ أن سرعة التفاعل هنا أيضاً تتعلق بتركيز الأسيتون [أسيتون] والأساس [:B] ومستقلة عن تركيز I_2 [I_2]. علاوة على ذلك، وهو الأشد دلالة، يسير تفاعلا البرومة واليوددة وفق سرعتي تفاعل متساويتين عند تركيز واحد من [الأسيتون] و [الأساس :B]. أي أنه في علاقة سرعة التفاعل:

السرعة = k [أسيتون] [أساس]

تكون قيمة k ذاتها بصرف النظر عن الهالوجين المتفاعل.

وبالطبع، ينبغي أن يكون التفاعل نزع بروتون من الكيتون، وذلك بحسب الآلية المقترحة، ونظراً لأنه في كلتا الحالتين تكون k هي ثابت السرعة للتفاعل نفسه.

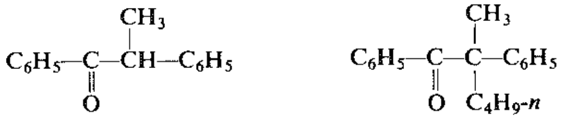
أجرى لابوورث A. Lapworth (من جامعة مانشستر) عام 1904 دراسة برومة الأسيتون، بيّن أول مرة كيفية استعمال الحركية في تفسير آلية تفاعل عضوي.

عُززت آلية الكربانيون ليس فقط بتفاعل اليوددة إنما أيضاً بدراسات الكيمياء الفراغية stereochemistry والتبادل النظائري isotopic exchange.

مسألة 5.21 بين بالتفصيل وبدقة كيف تقدم كل حالة من الحالات التالية دليلاً على آلية الكربانيون في تفاعل هلجنة الكيتونات المعزز بوجود أساس:

(أ) يخضع المركب (+)–ثانوي بوتيل فنيل الكيتون في محلول أساسي لتفاعل رسمزة racemization. إن ثابت سرعة فقد الفاعلية الضوئية optical activity يساوي سرعة تفاعل برومة هذا الكيتون.

(ب) يخضع الكيتون II في محلول أساسي لتفاعل رسمزة بينما لا يخضع الكيتون III لذلك.



II III

(جـ) عندما يُترك (+)–ثانوي بوتيل فنيل الكيتون في D_2O المحتوي على OD^- لا يخضع فقط لتفاعل رسمزة، إنما يصبح موسوماً بالديتريوم deuterium في الموقع α، يساوي ثابت سرعة تفاعل الرسمزة ثابت سرعة تفاعل تبادل الهيدروجين.

مسألة 6.21 (أ) اقترح آلية الرسمزة المحفزة بوجود أساس للإستر الفعال ضوئياً، $C_6H_5CHOHCOOC_2H_5$؟ (ب) كيف يمكنك تفسير حقيقة أن المركب الفعال ضوئياً $C_6H_5CHOHCOOH$ يخضع في وسط اساسي لتفاعل رسمزة أكثر بطئاً من الإستر (إرشاد: انظر الفقرة 20.19)؟ (جـ) ماذا تتنبأ بشأن سرعة تفاعل الرسمزة المحفزة بوجود أساس المركب α–متيل حمض الماندليك $C_6H_5C(CH_3)(OH)COOH$؟

مسألة 7.21 افترض بديلاً عن آلية الكربانيون، أن كلاً من تبادل الهيدروجين والرسمزة يحدثان عبر بعض أنواع الإحلال المباشر direct displacement لهيدروجين واحد (H) بآخر (D) مع انقلاب التشكيل. ما هي العلاقة المتوقعة بين سرعتي التبادل والرسمزة؟ (إرشاد: خذ جزيئاً واحداً كل مرة وانظر ما يحدث عند استبدال D بـ H مع الانقلاب).

4.21 تفاعل هلجنة الكيتونات المحفز بالحمض. التأنول

Acid-catalyzed halogenation of ketones. Enoliztation

تسرع الحموض كما هو الحال في الأسس تفاعل هلجنة الكيتونات. ولأن الحموض من ناحية ثانية لا تستهلك لهذا السبب يمكننا الحديث عن تفاعل الهلجنة المحفز بالحمض (المقابل لتفاعل الهلجنة المعزز بالأساس).

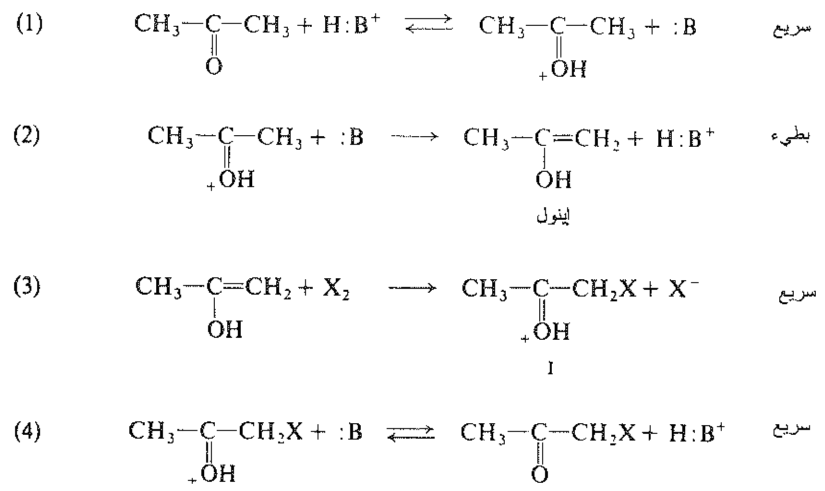
$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow{\text{حمض}} CH_3COCH_2Br + HBr$$

أسيتون — برومو الأسيتون

ومع أن هذا التفاعل بالمعنى الدقيق للكلمة ليس جزءاً من كيمياء الكربانيون إلا أن هذا هو المكان الأفضل للتكلم عنه نظراً لأنه يظهر توازياً لافتاً للنظر في كل الأوجه مع التفاعل المعزز بالأساس. تبين الحركية هنا أيضاً أن سرعة

تفاعل الهلجنة مستقلة عن تركيز الهالوجين وتتعلق بتركيز الكيتون وبتركيز الحمض. وهنا أيضاً نجد التطابق البارز بين ثوابت سرعة تفاعلات مختلفة ظاهرياً: برومة الأسيتون ويوددته، واستبدال الديتريوم بالهيدروجين فيه ويوددة ثانوي بوتيل فنيل الكيتون ورسمزته. لا يختلف التفسير هنا عن سابقه: إذ تسبق الخطوة التي تتضمن الهالوجين، خطوة محددة لتفاعل التي يمكن أن تؤدي ليس إلى الهلجنة فحسب بل إلى الرسمزة واستبدال الديتريوم بالهيدروجين أيضاً.

يعد تشكل الإينول هنا هو المحدد لسرعة التفاعل ويتضمن خطوتين: سريعة، وهي برتنة عكوسة لأكسجين الكربونيل (خطوة أولى) يتبعها فقد بطيء لهيدروجين-α (خطوة ثانية).



لقد بينا الحمض مشحوناً بشحنة موجبة (على سبيل المثال H_3O^+) ولكن يمكن أن يكون معتدلاً، وفي هذه الحالة يكون الأساس المترافق ذا شحنة سالبة.

وحالما يتشكل الإينول يتفاعل بسرعة مع الهالوجين (خطوة ثالثة) ولعلنا توقعنا أن يخضع الإينول غير المشبع إلى إضافة، وبالفعل، يبدأ التفاعل تماماً كما لو كان الذي سيحدث كما يلي: يرتبط الهالوجين الموجب ليشكل كاتيوناً. وكالعادة (الفقرة 11.9) يحصل الارتباط بالطريقة التي تعطي الكاتيون الأكثر استقراراً.

يكون الأيون المتشكل في هذه الحالة شديد الاستقرار ويعزى استقراره إلى كونه بالكاد «كربوكاتيون» نظراً لأن الأكسجين يستطيع حمل الشحنة ومع ذلك يبقى يملك الثمانية الالكترونية. إن هذا الأيون هو في الواقع كيتون مبرتن حيث يعطي فقد البروتون المنتج، برومو الأسيتون.

لعله من المستغرب، ونحن ندعو هذا التفاعل «محفز بالحمض» أن الخطوة الثانية المحددة للسرعة، هي في الواقع نفسها في التفاعل المعزز بالأساس: نزع هيدروجين-α بأساس، ونعني هنا بالأساس المترافق للحمض المحفز. إن ما نراه هنا فعلاً يجب أن يكون صحيحاً دائماً: فأي تفاعل يُحفز بحمض أو بأساس، يُحفز أيضاً بالحمض والأساس معاً. يجعل انتقال البروتون من الحمض H:B إلى أكسجين الكربونيل (خطوة 1) الكيتون أكثر تفاعلية ويسرع بالتالي تشكل الإينول. يجب ألا يستهلك الحمض إذا كان التفاعل حفزياً بالفعل. يحتاج إعادة تجديد الحمض H:B أن يستولي الأساس المترافق :B على بروتون من مكان ما حيث يأخذه من كربون-α (خطوة 2) وهكذا يتم تشكل الإينول. يسرع كل من الحمض والأساس الخطوة (2) المحددة للسرعة، إذ يؤثر الأساس مباشرة بوصفه أحد المواد المتفاعلة بينما يؤثر الحمض بشكل غير مباشر عن طريق زيادة تركيز المتفاعل الآخر وهو الكيتون المبرتن. لا يمكن إدراك الدور الذي يلعبه الأساس لدى استعمال حمض لا عضوي في محلول مائي، إذ يكون الحمض هو H_3O^+ والأساس المترافق H_2O هو المذيب.

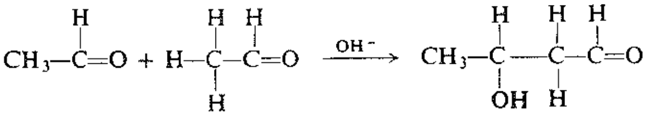
مسألة 8.21 بيّن بالتفصيل كيفية تفسير آلية تشكل الإينول في الحالات التالية: (أ) تماثل ثابت سرعة تفاعل تبادل الديتريوم المحفز بحمض مع ثابت سرعة تفاعل برومة الأسيتون. (ب) تماثل ثابت سرعة تفاعل الرسمزة المحفز بحمض مع ثابت سرعة تفاعل يوددة ثانوي-بوتيل فنيل الكيتون.

مسألة 9.21 (أ) ما هو الأساس المتضمن في تفاعل نزع الماء من الأغوال والمحفز بحمض؟ (ب) ما هو الحمض المتضمن في كل من تفاعل الرسمزة بأساس وتفاعل تبادل الهيدروجين في ثانوي-بوتيل فنيل الكيتون؟

مسألة 10.21 (أ) اقترح آلية هلجنة بالموقع α لبروميد حمض في تفاعل هيل — فولهارد — زيلنسكي Hell-Volhard-Zelinsky وبيّن كيف أن هذه الآلية تتعلق بالانتقائية الموضعية regioselectivity لتفاعل الهلجنة. (ب) كيف تعلل أن هاليد الحمض هو الذي يخضع للتفاعل وليس الحمض نفسه؟

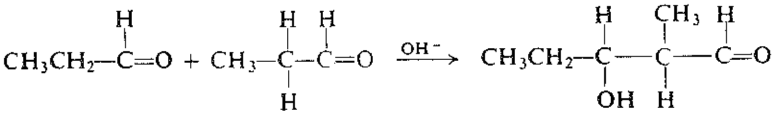
5.21 التكاثف الألدولي Aldol condensation

يتحد جزيئان من ألدهيد أو كيتون تحت تأثير أساس ممدد أو حمض ممدد مكونين β-هيدروكسي ألدهيد أو β-هيدروكسي كيتون. يدعى هذا التفاعل التكاثف الألدولي. يكون المنتج في كل حالة هو حاصل إضافة جزيء واحد من ألدهيد (أو كيتون) إلى جزيء ثانٍ بشكل يرتبط فيه الكربون-α من الجزيء الأول بالكربون الكربونيلي من الجزيء الثاني. على سبيل المثال:



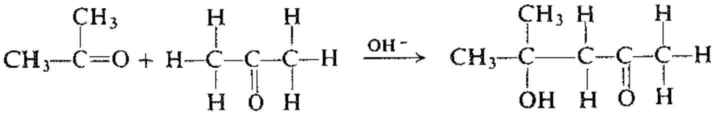
الأسيت ألدهيد
2 مول

β-هيدروكسي بوتير ألدهيد
(3-هيدروكسي البوتانال)



البروبيونالدهيد
2 مول

β-هيدروكسي-α-متيل الفالير ألدهيد
(3-هيدروكسي-2-متيل البنتانال)



الأسيتون
2 مول

4-هيدروكسي-4-متيل-2-البنتانون

عندما لا يحوي الألدهيد أو الكيتون على هيدروجين-α لا يمكن أن يحدث أي تكاثف ألدولي. مثال:

$$\left.\begin{array}{r} ArCHO \\ HCHO \\ (CH_3)_3CCHO \\ ArCOAr \\ ArCOCR_3 \end{array}\right\} \xrightarrow{\text{ممدد } OH^-} \text{لا يوجد تفاعل}$$

لا يوجد ذرات هيدروجين-α

يمكن أن تخضع الألدهيدات المذكورة آنفاً بوجود أساس مركز إلى تفاعل كانيزارو Cannizzaro (الفقرة 13.18).

تتضمن الآلية العامة للتكاثف المحفز بالأساس الخطوات التالية (نستخدم الأسيت ألدهيد مثالاً):

(1)
$$CH_3CHO + OH^- \rightleftharpoons H_2O + [CH_2CHO]^-$$
حفاز اساسي — I

(2)
$$CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + [CH_2CHO]^- \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2CHO$$
I (كاشف نوكليوفيلي) — II

(3)
$$CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2CHO + H_2O \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-CH_2CHO + OH^-$$
II — III

ينزع أيون الهيدروكسيد (خطوة 1) أيون هيدروجين من الكربون-α في الألدهيد مكوناً الكربانيون I الذي يهاجم (خطوة 2) كربون الكربونيل مشكلاً الأيون II. ينزع الأيون II (أيون الكوكسيد alkoxide) (خطوة 3) أيون الهيدروجين من الماء وينتج β-هيدروكسي الألدهيد III ويتولد أيون الهيدروكسيد. وهكذا فإن الغرض من أيون الهيدروكسيد هو إنتاج الكربانيون I وهو الكاشف النوكليوفيلي الفعلي.

تلعب زمرة الكربونيل دورين في التكاثف الألدولي هما: توفير الوصلة غير المشبعة التي يحدث عندها تفاعل الإضافة (خطوة 2) وجعل حموضة هيدروجينات-α كافية لتشكل الكربانيون (خطوة 1).

مسألة 11.21 أوضح الخطوات السابقة في المركبات التالية:

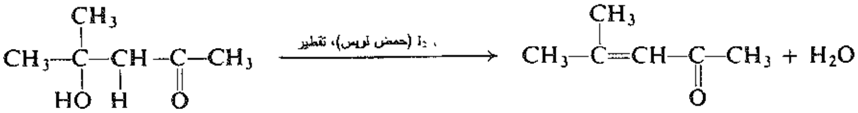
(أ) البروبيون ألدهيد
(ب) الأسيتون
(جـ) الأسيتوفينون
(د) حلقي الهكسانون
(هـ) فنيل الأسيت ألدهيد

مسألة 12.21 (أ) وجد لدى إخضاع الأسيت ألدهيد بتركيز عالٍ للتكاثف الألدولي المحفز بأساس في وسط من الماء الثقيل (D_2O) عدم احتواء المنتج على رابطة ديتريوم - كربون. أُخذ هذا الاكتشاف دليلاً على أن تشكل الكربانيون هو الخطوة البطيئة في التكاثف الألدولي المعني. كيف تبرر هذا الاستنتاج؟ (ب) تدعم الحركية هذا الاستنتاج. ما هي الحركية المتوقعة في هذه الحالة؟ (تذكّر: يدخل جزيئا أسيت ألدهيد في التكاثف الألدولي). (جـ) وجد عند إجراء التجربة المبينة في القسم (أ) وفي تركيز منخفض من الأسيت ألدهيد احتواء المنتج على الرابطة ديتريوم - كربون. كيف تعلل هذا؟ (إرشاد: انظر الفقرة 18.8). (د) وجد أن الأسيتون وعلى النقيض من الأسيت ألدهيد يخضع لتفاعل تبادل هيدروجين - ديتريوم محفز بالأساس أسرع كثيراً من التكاثف الألدولي. ما هو العامل الأهم الذي يسهم في هذا التباين في السلوك؟

6.21 نزع الماء من المنتجات الألدولية Dehydration of aldol products

يُنزع الماء بسهولة من مركبات β-هيدروكسي الألدهيدات و β- هيدروكسي الكيتونات الناتجة عن التكاثف الألدولي. تعد المركبات المحتوية على رابطة مزدوجة كربون ـ كربون بين ذرات الكربون في الموقع α والموقع β المنتجات الرئيسة في تفاعل نزع الماء هذا.

ألدول — 2-البوتنال

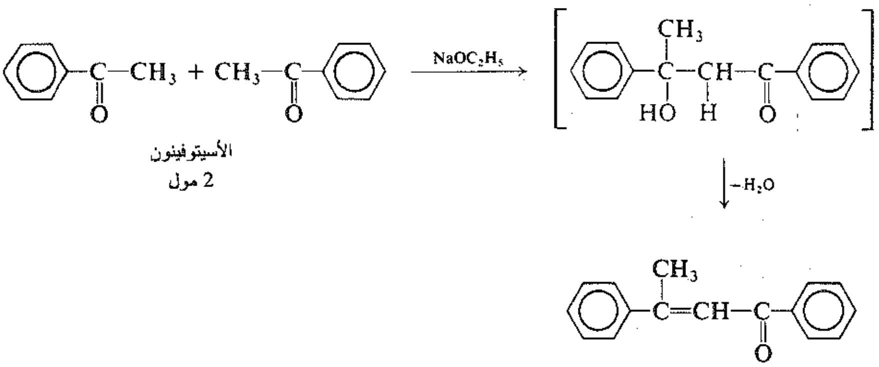


4-هيدروكسي-4-متيل-2-البنتانون — 4-متيل-3-البنتن-2-ون

تتعلق كل من سهولة وتوجيه تفاعل الحذف بحقيقة أن الألكن الناتج مستقر بسبب ترافق الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون مع الرابطة المزدوجة كربون ـ أكسجين في الزمرة الكربونيلية (قارن مع ما ورد في الفقرة 18.11).

> **مسألة 13.21** ارسم البنى الطنينية لتعليل الاستقرار الاستثنائي للألدهيد أو الكيتون α-β غير المشبع. ما هو مغزى هذه البنى بدلالة المدارات؟ (انظر الفقرة 19.11).

كما نعلم، يكون الألكن المحتوي على الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون المترافق مع حلقة عطرية مستقراً (الفقرة 19.16)، ففي مثل هذه الحالات حيث يمكن أن يؤدي نزع الماء من منتج الألدول إلى تشكل مثل هذا الألكن المترافق، يكون الكيتون أو الألدهيد غير المشبع هو المنتج المعزول من التفاعل. مثال:



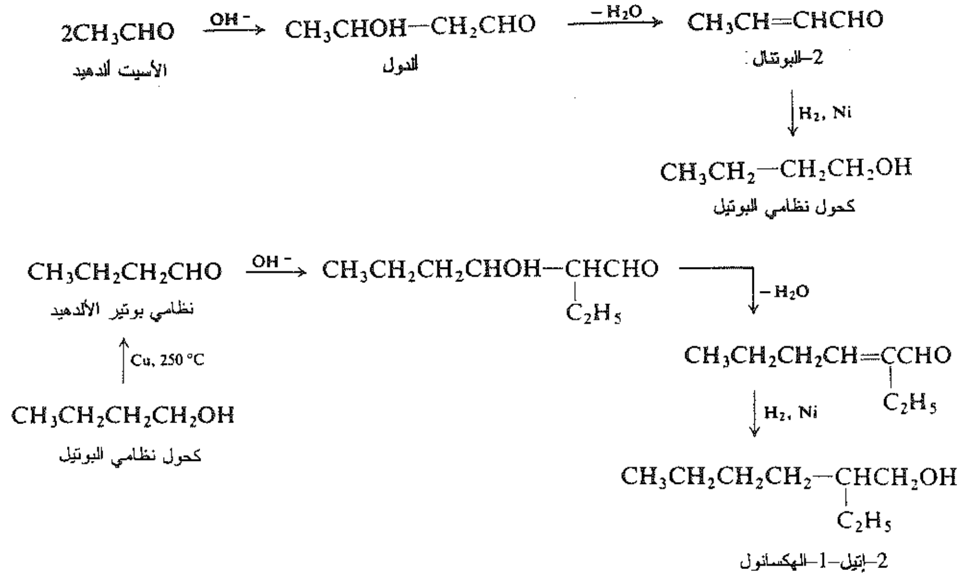
الأسيتوفينون 2 مول

1،3-ثنائي فنيل-2-البوتن-1-ون

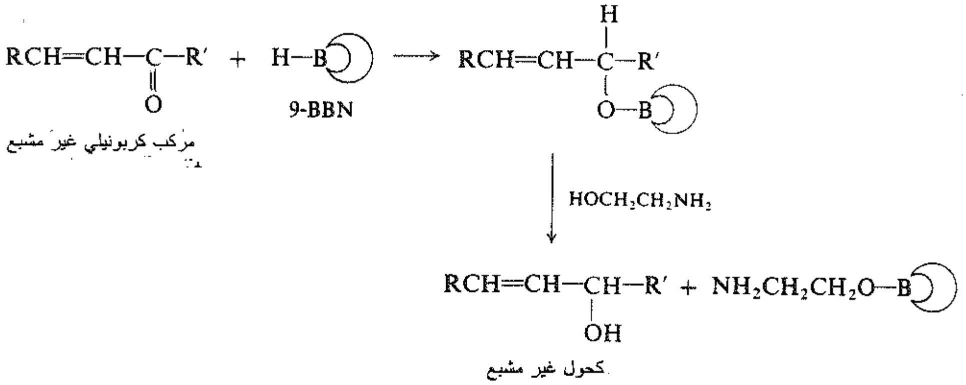
7.21 استعمال التكاثف الألدولي في الاصطناع Use of aldol condensation in synthesis

تعطي الهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation في الألدهيدات والكيتونات α،β-غير المشبعة كحولات مشبعة. تحدث إضافة الهيدروجين إلى الروابط المزدوجة كربون ـ كربون وكربون ـ أكسجين معاً. ويجري تفاعل التكاثف الألدولي، عادة، بهدف تحضير الكحولات المشبعة في نهاية المطاف.

مثلاً يُحضر كل من نظامي بوتيل الكحول و 2-إتيل-1-الهكسانول صناعياً وفق هذه الطريقة:



نحتاج بهدف تحضير كحولات غير مشبعة من ألدهيدات أو كيتونات α،β–غير مشبعة إلـى كاشـف يُرجـع الزمـرة الكربونيلية فقط ويدع الرابطة المزدوجـة كربـون ـ كربـون سـليمة. يدعـى الكاشـف الـذي يقـوم، أثنـاء أداء وظيفتـه، بمهاجمة انتقائية لزمرة واحدة من عدة زمـر وظيفيـة مختلفـة، كاشفاً ذا انتقائيـة كيميائيـة chemoselective. إن الغايـة الرئيسة للاصطناع الكيميائي حالياً هي إيجاد كواشف ذات انتقائية موضعية وفراغية وكيميائية عالية وتظهـر هـذه الغايـة في أوضح صورة في تطوير كواشف الأكسدة والإرجاع. تنجز المهمـة الدقيقـة هنـا بمركـب الهيدروبـوران المعـروف باسم 9-BBN:



وكما في حالة إضافة مركبات البوران إلى الروابط المزدوجة كربون ـ كربون (الفقـرة 18.9) يضـاف الهيدروبـوران إلى رابطة الكربونيل المزدوجة، ومن الواضح أنه بسبب الزمرة العضوية الضخمة المرتبطة بالبورون تجري هذه الإضافـة إلى رابطة الكربونيل المزدوجة أسرع من الإضافة إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. وتكون النتيجـة الوصـول إلـى درجة عالية من الانتقائية. (سوف نتعرض للـ 9-BBN ثانية في الفقرة 7.25).

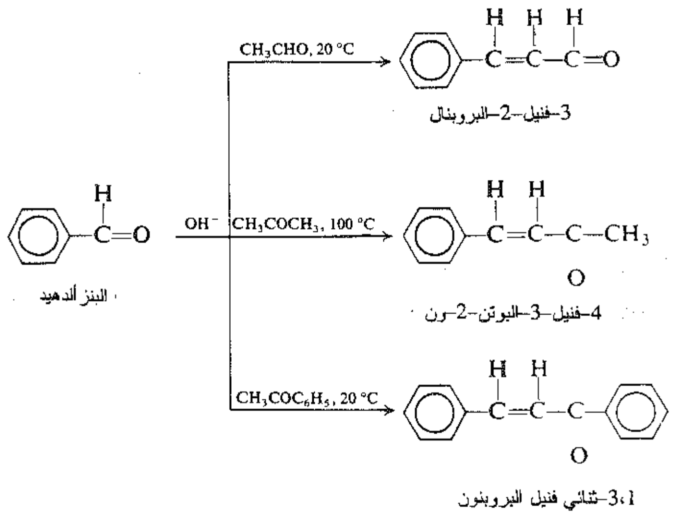
مسألة 14.21 أوجز اصطناع الكحولات التالية انطلاقاً من كحولات ذات عدد ذرات كربون أقل:

(أ) 2-متيل-1-البنتانول
(ب) 4-متيل-2-البنتانول
(جـ) 2-حلقي هكسيل حلقي الهكسانول
(د) 2،4-ثنائي فنيل-1-البوتانول
(هـ) 4-متيل-3-البنتن-2-ول

8.21 التكاثف الألدولي المتشابك Crossed aldol condensation

إن التكاثف الألدولي بين مركبين كربونيليين مختلفين، والذي يدعى التكاثف الألدولي المتشابك، غير ذي جدوى دوماً في المختبر. بسبب احتواء حاصل التفاعل على مزيج من أربعة منتجات ممكنة. قد يحظى مثل هذا الاصطناع تجارياً باهتمام كبير عند توافر إمكانية فصل مكونات المزيج وتسويقها.

يمكن وتحت شروط معينة الحصول من تكاثف ألدولي متشابك على محصول جيد من منتج واحد وتتلخص هذه الشروط وفق ما يلي: (أ) عدم احتواء أحد المواد المتفاعلة على هيدروجينات-α وبالتالي غير قادر على التكاثف الذاتي (مثال: الألدهيدات العطرية أو الفورم ألدهيد). (ب) مزج هذه المادة المتفاعلة مع الحفاز). (جـ) ثم إضافة المركب الكربونيلي الحاوي هيدروجينات-α ببطء إلى المزيج.

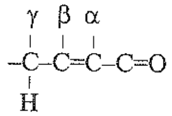


وهكذا يكون، على الدوام، تركيز المركب الكربونيلي القادر على التأين منخفضاً جداً بحيث يتفاعل فيه الكربانيون المتشكل حصراً مع المركب الكربونيلي الآخر والمتوافر بزيادة كبيرة.

مسألة 15.21 لخص مخطط اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من البنزين أو التولوين وأي من الكحولات المتوافرة:

(أ) 4-فنيل-2-البوتانول
(ب) 1،3-ثنائي فنيل-1-البروبانول
(جـ) 1،3-ثنائي فنيل البروبان
(د) 2،3-ثنائي فنيل-1-البروبانول
(هـ) 1،5-ثنائي فنيل-1،4-البنتاديئن-3-ون

مسألة 16.21 (أ) ماذا تتنبأ بشأن حموضة هيدروجينات-γ في المركبات الكربونيلية α،β-غير المشبعة، مثلاً 2-البوتنال؟



(ب) اقترح في ضوء إجابتك على الفقرة (أ) طريقة لاصطناع 5-فنيل-2،4-بنتاديئنال، $C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHO$.

9.21 التفاعلات ذات الصلة بالتكاثف الألدولي Reactions related to the aldol condensation

ثمة العديد من تفاعلات التكاثف المتصلة بشكل وثيق بالتكاثف الألدولي ولكل تفاعل منها اسمه الخاص به، مثلاً Perkin، Knoevenagel، Doebner، Claisen، Dieckmann، ويبدو كل تفاعل، للوهلة الأولى، مختلفاً عن التفاعلات الأخرى. بيّن التحري الدقيق، كما هو الحال في التكاثف الألدولي، أن كل تفاعل من التفاعلات المشار إليها يتضمن هجوماً بوساطة الكربانيون على زمرة كربونيل، يتولد الكربانيون في كل حالة والى حد كبير بالطريقة نفسها: نزع أيون هيدروجين من الموقع α بالنسبة لزمرة الكربونيل بوساطة اساس. يستعمل لهذا الغرض أنواع مختلفة من الأسس، هيدروكسيد الصوديوم أو إيتوكسيد الصوديوم أو أسيتات الصوديوم أو الأمينات. وتتنوع الزمرة الكربونيلية المجاورة للهيدروجين-α كأن تكون ألدهيداً أو كيتوناً أو أنهيدريداً أو إستراً، أما الكيمياء فلا تتغير في جوهرها عن كيمياء التكاثف الألدولي. سوف نستعرض في المسائل والفقرات التالية بعض تفاعلات التكاثف هذه وعلينا، إبان ذلك، أن لا نفقد رؤية أوجه التشابه الرئيسة لكل تفاعل من التفاعلات مع التكاثف الألدولي.

مسألة 17.21 يمكن للإسترات أن تتكاثف مع الألدهيدات العطرية بوجود الألكوكسيدات. استناداً لما سبق يتكاثف البنزألدهيد مع أسيتات الإتيل بوجود إيتوكسيد الصوديوم مشكلاً 3-فنيل بروبنوات الإتيل $C_6H_5{-}CH{=}CHCOOC_2H_5$. بين كل الخطوات في الآلية الأكثر احتمالاً لهذا التكاثف.

مسألة 18.21 فسر التفاعلات التالية:

(أ) $$C_6H_5CHO + CH_3NO_2 \xrightarrow{KOH} C_6H_5CH{=}CHNO_2 + H_2O$$

(ب) $$C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2CN \xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}{-}CN + H_2O$$

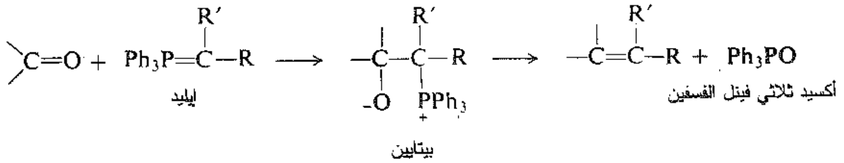
(جـ) $$CH_3CHO + Na{\equiv}CH \xrightarrow{\text{سائل } NH_3} CH_3\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}HC{\equiv}CH \xrightarrow{NH_4Cl} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HC{\equiv}CH$$

(د) تكاثف بركين Perkin:

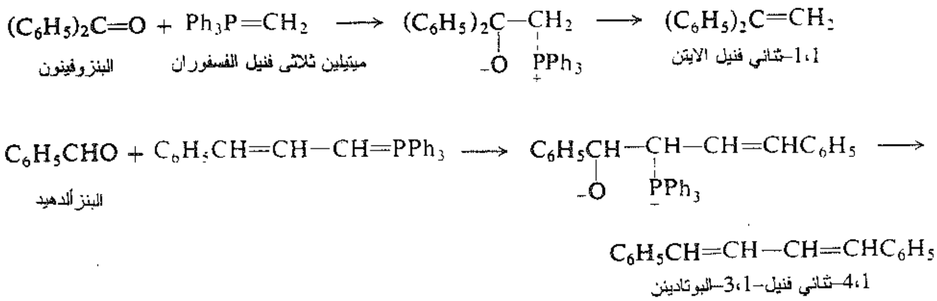
$$C_6H_5CHO + (CH_3CO_2)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5CH{=}CHCOOH$$

10.21 تفاعل فيتيغ The Wittig reaction

نشر جورج فيتيغ Georg Wittig عام 1954 (آنذاك في جامعة Tübingen) طريقة لاصطناع الألكنات من المركبات الكربونيلية تعتمد على استبدال زمرة ′CRR= بأكسجين الكربونيل O=. يعد الهجوم النوكليوفيلي لمركب إيليد ylide على كربون الكربونيل لتكوين بيتايين betaine لب طريقة الاصطناع هذه، حيث يعاني هذا الأخير تلقائياً عادة تفاعل حذف معطياً المنتج.



مثال:

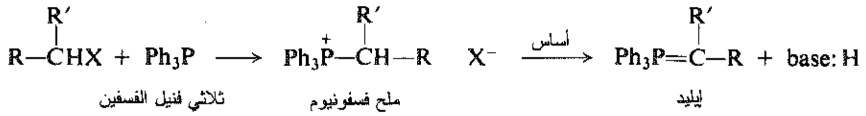


يجري هذا التفاعل تحت شروط معتدلة لم يكن هناك أي شك بشأن موقع الرابطة المزدوجة كربون ــ كربون. يمكن أن تحوي المركبات الكربونيلية على تنوع كبير من المبادلات وكذلك الأمر في الإيليد (بالفعل يتضمن تفاعل فيتيغ، بشكله الأوسع، متفاعلات أخرى غير المركبات الكربونيلية ويشكل بذلك منتجات غير الألكنات المستبدلة).

تملك إيليدات الفسفور بنى هجينة:

وتعد الشحنة السالبة التي على الكربون ـ الصفقا لكاربانيونية للإيليدات ـ المسؤولة عن تفاعلاتها المميزة التي هي في هذه الحالة هجوم نوكليوفيلي على كربون الكربونيل.

تحضر المركبات الإيليدية وفق عملية مؤلفة من مرحلتين، تنتمي كل مرحلة منهما إلى نمط تفاعل مألوف: هجوم نوكليوفيلي على هاليد الألكيل ونزع بروتون بوساطة أساس:



استعمل لهذا الغرض العديد من الأسس المختلفة وخصوصاً ألكوكسيدات ومركبات عضوية معدنية في وسط من مذيبات متنوعة. على سبيل المثال:

$$CH_3Br + Ph_3P \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}—CH_3 \quad Br^- \xrightarrow[THF]{C_6H_5Li} Ph_3P{=}CH_2 + C_6H_6 + LiBr$$

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + Ph_3P \longrightarrow Ph_3\overset{+}{P}—CH_2CH{=}CH_2 \quad Cl^- \xrightarrow[DMF]{NaOEt} Ph_3P{=}CHCH{=}CH_2$$

منحت جائزة نوبل عام 1979 لكل من فيتيغ وبراون تقديراً لإسهامهما البارز في كيمياء الاصطناع العضوي. وتركزت أعمال براون على عنصر البورون أما أعمال فيتيغ فكانت على عنصر الفسفور.

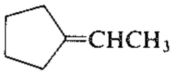
مسألة 19.21 ما هي التفاعلات الجانبية التي تتوقع مواجهتها أثناء تحضير إيليد مثل $Ph_3P{=}C(CH_3)CH_2CH_3$؟

مسألة 20.21 اكتب بنية كل من الإيليد والمركب الكربونيلي الموافقين لاصطناع المركبات التالية:

(أ) $CH_3CH_2CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2CH_3$

(ب) $C_6H_5C(CH_3){=}CHCH_2C_6H_5$

(جـ) $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$

(د) 

(هـ) 1،4-ثنائي فنيل-1،3-البوتاديئن (بمثابة بديل عن مجموعة الكواشف المستعملة آنفاً).

(و) $CH_2{=}CHCH{=}C(CH_3)COOCH_3$

مسألة 21.21 أوجز كل خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل إيليد ومركب كربونيلي في المسألة السابقة انطلاقاً من البنزين والتولوين والأغوال المؤلفة من أربع ذرات أو أقل من الكربون وأنهيدريد الأسيتيك وثلاثي فنيل الفسفين وحلقي البنتانول وباستعمال أي كاشف لاعضوي تحتاجه.

مسألة 22.21 اكتب بنى المركبات العضوية A إلى C:

$C_6H_5OCH_2Cl + Ph_3P$ ثم t-BuOK $\longrightarrow A(C_{25}H_{21}OP)$

A + إتيل متيل كيتون $\longrightarrow Ph_3PO + B(C_{11}H_{14}O)$

B + حمض مائي ممدد $\longrightarrow C(C_5H_{10}O)$

تعرض السلسلة آنفة الذكر طريقة اصطناع عامة، ما هي المركبات التي تصطنع وفق هذه الطريقة؟

مسألة 23.21 اكتب بنى المركبات D إلى F:

(أ) $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2CH_2Br + Ph_3P$ ثم NaOEt $\longrightarrow D(C_{11}H_{12})$

(ب) $BrCH_2CH_2CH_2Br + Ph_3P$، ثم أساس ممدد، $\longrightarrow E(C_{39}H_{34}P_2)$

$$E + o\text{-}C_6H_4(CHO)_2 \longrightarrow F(C_{11}H_{10})$$

مسألة 24.21 اكتب بنى المركبات G و H وفسر البنى الفراغية الكيميائية لكل خطوة:

مفروق-2-الأوكتن + $C_6H_5CO_2OH \longrightarrow G(C_8H_{16}O)$

$G + Ph_2PLi$ + ثم $CH_3I \longrightarrow H(C_{21}H_{29}OP)$

$H \longrightarrow$ مقرون-2-الأوكتن

11.21 تكاثف كلايزن. تشكل إسترات β-الكيتو

Claisen condensation. Formation of β–keto esters

يتصف هيدروجين-α في الإستر بخواص حمضية ضعيفة، مثله في ذلك مثل هيدروجين-α في الألدهيد أو الكيتون، ولهذا السبب نفسه تساعد الزمرة الكربونيلية عبر الطنين على حيازة الشحنة السالبة في الكربانيون. لندرس في الإسترات أحد أهم التفاعلات التي تعتمد على حموضة هيدروجينات-α، ويمثل في الإسترات التفاعل النقيض للتكاثف الألدولي. يأخذ هذا التفاعل في النهاية منحى مختلفاً ولكنه نموذجي لكيمياء مركبات الأسيل.

يتضمن تكاثف كلايزن هجوماً نوكليوفيلياً للكربانيون على كربون الكربونيل المعوّز الكترونياً يشبه في ذلك التكاثف الألدولي والتفاعلات ذات الصلة به. يؤدي الهجوم النوكليوفيلي في التكاثف الألدولي إلى تفاعل إضافة وهو تفاعل خاص بالألدهيدات والكيتونات أما في تكائف كلايزن فيؤدي الهجوم إلى تفاعل استبدال وهو تفاعل خاص بمركبات الأسيل (الفقرة 4.20).

عندما تعالج أسيتات الإتيل بإيتوكسيد الصوديوم ويحمض المزيج ونحصل على β-كيتو بوتيرات الإتيل (3-اكسو بوتانوات الإتيل) المعروفة باسم أسيتو أسيتات الإتيل أو إستر الأسيتو أسيتيك.

$$2CH_3COOC_2H_5 + Na^{+}\,{}^{-}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}CHCOOC_2H_5^{-}\,Na^{+} + 2C_2H_5OH$$

أسيتات الإتيل 2 مول — إيتوكسيد الصوديوم — المشتق الصوديومي لإستر الأسيتو أسيتيك

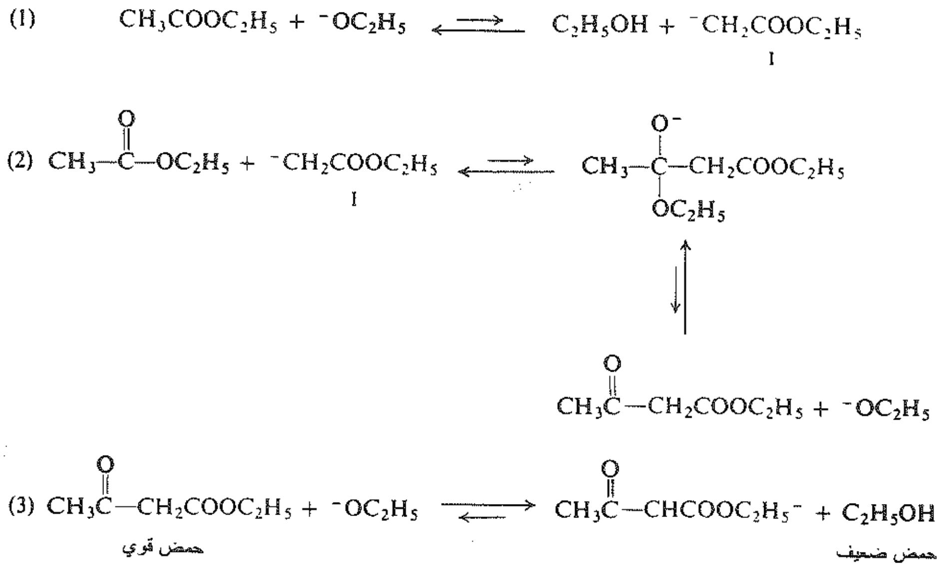
$$\downarrow H^{+}$$

$$CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}CH_2COOC_2H_5$$

أسيتو أسيتات الإتيل
أستر الأسيتو إستيك
إستر-β-الكيتو

يعد أسيتو أسيتات الإتيل إستر حمض β-كيتو وتوضح طريقة اصطناعه التفاعل المعروف بتكاثف كلايزن.

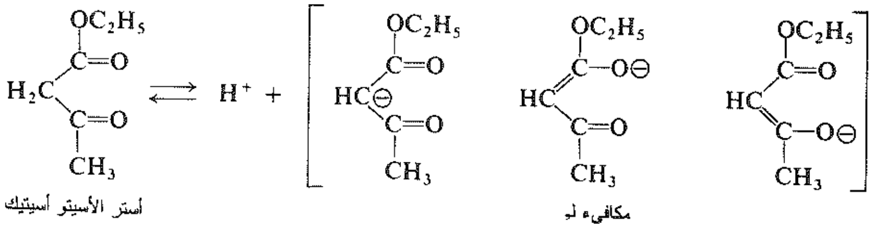
تعد الآلية التالية (مثال أسيتات الإتيل) الآلية العامة المقبولة لتكاثف كلايزن:

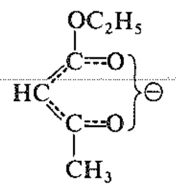


ينزع أيون الإتوكسيد (خطوة 1) أيون هيدروجين من كربون-α في الإستر ويتشكل الكربانيون I. يهاجم الكربانيون ذو النوكليوفيلية العالية (خطوة 2) كربون الكربونيل العائد لجزيء إستر آخر ويزيح أيون الإيتوكسيد منتجاً كيتو الإستر keto ester.

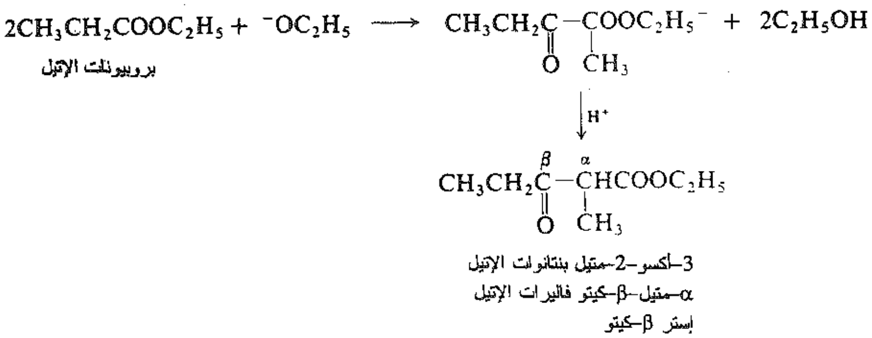
عند انتهاء التفاعل لا يكون الموجود إستر الأسيتو أسيتيك بل ملحه الصوديومي sodioacetoacetic ester. تتوضع هيدروجينات-α في إستر الأسيتو أسيتيك في الموقع ألفا alpha بالنسبة لزمرتي الكربونيل وبالتالي يعطي التأين كربانيوناً مستقراً بشكل خاص تساعد فيه زمرتا الكربونيل على حيازة الشحنة. نتيجة لذلك يتميز إستر الأسيتو أسيتيك بخواص حمضية أقوى بكثير من الإسترات العادية أو في الحموض الكربونية الأخرى الحاوية زمرة كربونيل واحدة. وهو أيضاً يزيد في قوته عن الكحول الإتيلي ولهذا السبب يتفاعل (خطوة 3) مع أيون الإيتوكسيد مشكلاً الكحول الإتيلي وأنيون إستر الأسيتو أسيتيك الصوديومي.

يعد تشكل ملح إستر الأسيتو أسيتيك أساسياً في نجاح التفاعل، ومن بين التوازنات المتنوعة التي يتضمنها التفاعل يعد التوازن في الخطوة (3) مواتياً لتشكل المنتج المنشود.

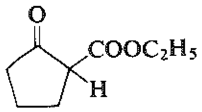




وكما هو متوقع، يعطي تكاثف كلايزن في الإسترات الأكثر تعقيداً منتجات ناجمة عن تأين هيدروجين-α في الإستر وبالنتيجة يرتبط دائماً كربون-α من جزيء مع كربون الكربونيل من جزيء آخر. على سبيل المثال:



مسألة 25.21 يحول إيتوكسيد الصوديوم مركب أديبات الإتيل إلى 2-كربو إيتوكسي حلقي البنتانون (II). يعد هذا التفاعل مثالاً على تكاثف ديكمان Dieckmann.

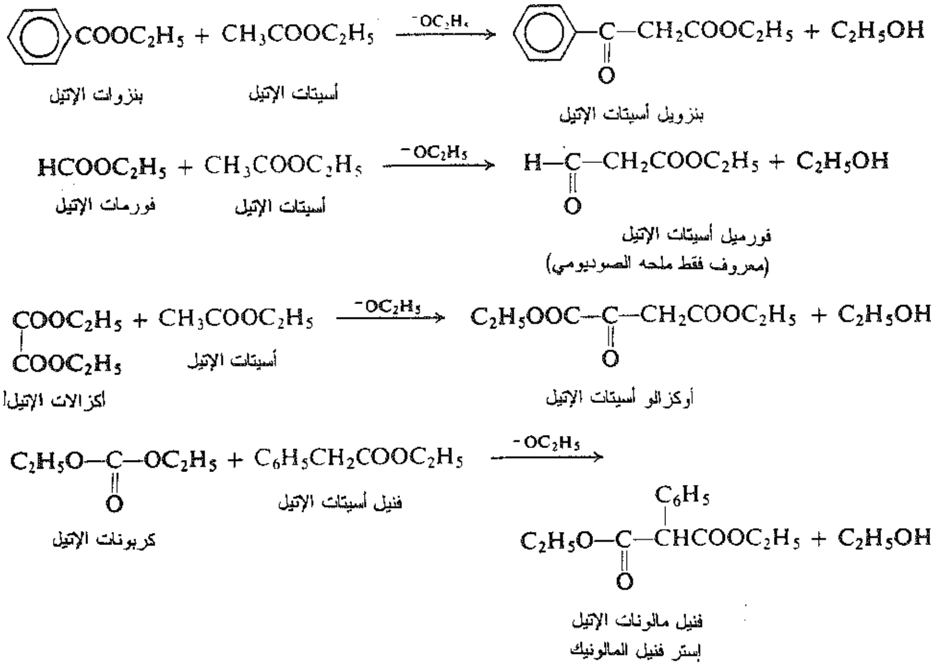


II

(أ) كيف تعلل تشكل المركب II؟ (ب) ما هو المنتج المتوقع من تأثير إيتوكسيد الصوديوم على بيميلات الإتيل (هبتانديوات الإتيل)؟ (جـ) هل تتوقع سلوكاً مشابهاً لكل من غلوتارات الإتيل أو سكسينات الإتيل؟ يتفاعل سكسينات الإتيل مع إيتوكسيد الصوديوم مشكلاً مركباً صيغته $C_{12}H_{16}O_6$ يحوي حلقة سداسية. ما هي البنية المحتملة لهذا المنتج الأخير؟

12.21 تكاثف كلايزن المتشابك Crossed Claisen condensation

لا يجري تكاثف كلايزن المتشابك عامة إلا عند احتواء أحد المتفاعلات على هيدروجينات-α وبالتالي يكون غير قادر على التكاثف الذاتي، يشبه ذلك التكاثف الألدولي المتشابك (الفقرة 8.21). على سبيل المثال:



مسألة 26.21 ما هو الترتيب الذي يجب مزج المواد المتفاعلة وفقه، في كل من تفاعلات تكاثف كلايزن المتشابك المذكورة آنفاً؟ (إرشاد: انظر الفقرة 8.21).

مسألة 27.21 تخضع الكيتونات (دون الألدهيدات) إلى تكاثف كلايزن المتشابك مع الإسترات. مثلاً:

$$\underset{\text{أسيتات الإتيل}}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{\text{الأسيتون}}{CH_3COCH_3} \xrightarrow{NaOC_2H_5} \underset{\text{2،4-البنتانديون}}{CH_3COCH_2COCH_3} + C_2H_5OH$$

(أ) بين كل خطوات هذا التفاعل وفق أكثر الآليات احتمالاً.

(ب) ما هي المنتجات الرئيسة المتوقعة من تفاعل بروبيونات الإتيل مع الأسيتون بحضور إيتوكسيد الصوديوم؟

(جـ) ومن تفاعلات بنزوات الإتيل مع الأسيتوفينون؟

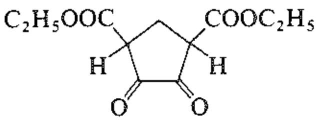
(د) ومن تفاعل أكزالات الإتيل مع حلقي الهكسانون.

مسألة 28.21 بيّن طريقة اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من أبسط الإسترات:

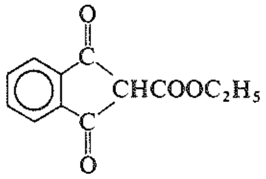
(أ) α-فنيل بنزوئيل أسيتات الإتيل $C_6H_5COCH(C_6H_5)COOC_2H_5$

(ب) 2،3-ثنائي أكسو-1،4-حلقي بنتان ثنائي كربوكسيلات الإتيل (I) (إرشاد: استعمل أوكزالات الإتيل بوصفها أحد الإسترات).

(جـ) 1،3-ثنائي أكسو-2-إيندان كربوكسيلات الإتيل (II).



I



II

مسائل

1. اكتب المعادلات الموازنة معيناً كل المنتجات العضوية من تفاعل فنيل الأسيت ألدهيد (إن وجد) مع:

(أ) NaOH ممدد

(ب) HCl ممدد

(جـ) كربونات الصوديوم المائية

(د) Br_2/CCl_4

(هـ) $Ph_3P=CH_2$

2. أجب عن المسألة (1) في حالة حلقي الهكسانون.

3. اكتب المعادلات الموازنة معيناً كل المنتجات العضوية لتفاعل البنزألدهيد (إن وجد) مع:

(أ) NaOH ممدد

(ب) NaOH مركز

(جـ) الأسيت ألدهيد، NaOH ممدد

(د) البروبيون ألدهيد، NaOH ممدد

(هـ) الأسيتون، NaOH ممدد

(و) المنتج من (هـ)، NaOH ممدد

(ز) الأسيتوفينون، NaOH
(ح) أنهيدريد الأسيتيك، أسيتات الصوديوم، حرارة
(ط) أسيتات الإتيل، إيتوكسيد الصوديوم
(ي) فنيل أسيتات الإتيل، إتوكسيد الصوديوم
(ك) الفورم ألدهيد، NaOH مركز
(ل) 2–البوتنال، NaOH
(م) $Ph_3P=CHCH=CH_2$
(ن) $Ph_3P=CH(OC_6H_5)$
(س) المنتج من (ن)، حمض ممدد

4. اكتب المعادلات المعبرة عن كل خطوات اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من البروبيون ألدهيد باستعمال أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) β–هيدروكسي–α–متيل ألفالير ألدهيد
(ب) 2–متيل–1–البنتانول
(جـ) 2–متيل–2–البنتنال
(د) 2–متيل–2–البنتن–1–ول
(هـ) 2–متيل–1،3–البنتان ديول
(و) حمض α - متيل الفاليري
(ز) 2–متيل–3–فنيل البروبنال
(ح) CH_3CD_2CHO
(ط) $CH_3CH_2CH^{18}O$
(ي) 2–متيل–3 الهكسن

5. اكتب المعادلات المعبرة عن كل خطوات اصطناع المركبات التالية انطلاقاً من الأسيتوفينون باستعمال أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) حمض البنزوئيك
(ب) 1،3–ثنائي فنيل–2–البوتن–1–ون
(جـ) 1،3–ثنائي فنيل–1–البوتانول
(د) 1،3–ثنائي فنيل–2–البوتن–1–ول
(هـ) 1،3–ثنائي فنيل–2–البروبن–1–ون
(و) α–فنيل البروبيون ألدهيد

(إرشاد: انظر المسألة 22.21).

6. عين بنى المنتجات الرئيسة المتوقعة من التفاعل بوجود إيتوكسيد الصوديوم لكل مما يلي:

(أ) نظامي بوتيرات الإتيل
(ب) فنيل أسيتات الإتيل
(جـ) إيزوفاليرات الإتيل
(د) فورمات الإتيل وبروبيونات الإتيل
(هـ) أوكزالات الإتيل وسوكسينات الإتيل
(و) بنزوات الإتيل وفنيل أسيتات الإتيل
(ز) بروبيونات الإتيل وحلقي الهكسانون
(ح) فنيل أسيتات الإتيل والأسيتوفينون
(ط) كربونات الإتيل والأسيتوفينون

7. يضاف إتوكسيد الصوديوم إلى مزيج من أسيتات الإتيل وبروبيونات الإتيل. (أ) عين بنى المنتجات المتوقعة. (ب) هل يمكن أن يكون هذا التفاعل طريقة اصطناع جيدة لأي من هذه المنتجات؟

8. بين كل الخطوات في اصطناع ممكن لكل مما يلي بوساطة تكاثف كلايزن باستعمال أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) $C_6H_5COCH(CH_3)COOC_2H_5$
(ب) $(CH_3)_2CHCOCH_2COCH_3$
(جـ) $C_2H_5OOCCOCH(CH_3)COOC_2H_5$
(د) $C_6H_5CH(CHO)COOC_2H_5$
(هـ) $C_6H_5CH_2COCH(C_6H_5)COOC_2H_5$
(و) $C_6H_5COCH_2COCH_3$
(ز) 2–بنزوئيل حلقي الهكسانون
(ح) $C_2H_5OOCCH(CHO)CH_2COOC_2H_5$

9. يستعمل المماكب المفروق لمركب حمض 3–فنيل البروبنوئيك الناتج عن تكاثف بركين، الأكثر استقراراً. اقترح طريقة لتحضير الحمض المقرون.

10. بيّن جميع الخطوات في اصطناع مخبري ممكن لكل مما يلي انطلاقاً من البنزين والتولوين وأنهيدريد الأسيتيك وثلاثي فنيل الفسفين وكحولات مؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل باستعمال أي كواشف لاعضوية ضرورية أخرى:

(أ) 4–هيدروكسي–4–متيل–2–البنتانون

(ب) 4–متيل–2–البنتانول

(جـ) 2–البوتنال

(د) 3–فنيل–2–البروبن–1–ول

(هـ) 3–(p–نتروفنيل) البروبنال

(و) 1،3–البوتان ديول

(ز) حمض 3–متيل–2–البوتنوئيك (عبر تكاثف ألدولي)

(ح) 3–متيل–1–البنتين–3–ول (منوم oblivon)

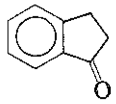
(ط) 1–فنيل–1،3،5–الهكساتريئن

(ي) 1،6–ثنائي فنيل–1،3،5–الهكساتريئن

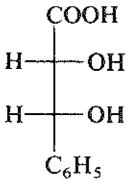
(ك) حمض 2،3–ثنائي متيل–2–البنتنوئيك

(ل) الإيندانون (I)

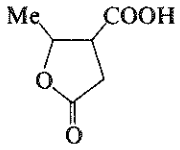
(م) الحمض الراسيمي إريترو–2،3–ثنائي هيدروكسي–3–فنيل البروبانوئيك (II ومتخايله)



I



II



حمض γ–متيل الباراكونيك

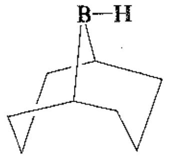
11. كيف تفسر تشكل حمض γ–متيل الباراكونيك من تفاعل الأسيت ألدهيد مع حمض السكسنيك؟

12. يعد التكاثف الألدولي للكيتونات غير المتناظرة (على سبيل المثال إتيل متيل الكيتون) ذا أهمية ضئيلة في الاصطناع. علل ذلك.

13. يستعمل مركب خماسي الأريتريتول، $C(CH_2OH)_4$، في صناعة المتفجرات ويُصطنع من تفاعل الأسيت ألدهيد والفورم ألدهيد بوجود هيدروكسيد الكالسيوم. بيّن الخطى المحتملة لهذا الاصطناع.

14. حضر الألكن الموسوم، 1،3،3–ثلاثي ديتريو حلقي الهكسن للاستعمال في دراسة كيميائية فراغية خاصة، من حلقي الهكسانون. بيّن جميع خطوات هذا الاصطناع.

15. يحضر الكاشف 9-BBN ذو البنية الموضحة أدناه من تفاعل ثنائي البوران مع ديئن. هل يمكنك اقتراح بنية ممكنة لهذا الديئن؟



9-بورا ثنائي حلقي [3.3.1] النونان
9-BBN

16. يؤدي الحمض في التكاثف الألدولي دورين: أحدهما تحفيز تحويل مركب الكربونيل إلى الشكل الإينولي والآخر تقديم المركب الكربونيلي المبرتن الذي يمكنه التفاعل مع الإينول. يعد هذا التفاعل الحاصل إما تفاعل إضافة نوكليوفيلية محفزة بالحمض إلى الزمرة الكربونيلية أو إضافة الكتروفيلية إلى ألكن. اكتب استناداً إلى ما سبق جميع خطوات آلية التكاثف الألدولي المحفز بالحمض لمركب الأسيت ألدهيد وعين النوكليوفيل والالكتروفيل في خطوة التكاثف الفعلية.

17. يحول مركب 4-هيدروكسي-4-متيل-2-البنتانون في محلول قلوي جزئياً إلى أسيتون. إلامَ ينتهي هذا التفاعل؟بيّن جميع خطوات الآلية الأكثر احتمالاً. (إرشاد: انظر الفقرة 26.8).

18. (أ) يعتمد اختبار الهالوفورم haloform (الفقرة 21.18) على استبدال متتابع للهالوجين بالهيدروجينات الثلاثة على ذرة الكربون نفسها. بيّن، باستخدام مثال الأسيتون، لماذا يكون الكربون الذي يعاني تفاعل الاستبدال المبدئي هو الموقع المفضل لمزيد من تفاعلات الاستبدال (إرشاد: انظر الفقرة 14.19). (ب) يعتمد اختبار الهالوفورم أيضاً على سهولة تشكل ثلاثي هالومتيل الكيتون (أ) الذي يتشطر بوجود أساس. ما هي الآلية الأكثر احتمالاً لهذا التشطر cleavage؟ ما هو العامل الذي يجعل مثل هذا التفاعل ممكناً في هذه الحالة الخاصة؟

19. ينتج لدى معالجة 3-متيل-2-البوتنال $(CH_3)_2C=CHCHO$ منتج صيغته $C_{10}H_{24}O$ ويدعى ثنائي هيدروسيترال dehydrocitral. ما هي البنية المحتملة لهذا المنتج وكيف يتشكل؟ (إرشاد: انظر المسألة 24، من مسائل نهاية الفصل 18).

20. احتاج أحد الطلاب التخرج البسطاء (مسألة 19، من مسائل نهاية الفصل 18) مركب الهيدروكسي إستر التالي $(CH_3)_2C(OH)CH_2COOC_2H_5$. وبالعودة مرة ثانية إلى تفاعل غرينيار حضر يوديد متيل المغنزيوم وأضاف له إستر الأسيتو أسيتيك. بدأ المزيج بالجيشان تلقائياً دون تسخين واستطاع الطالب بمهارة عالية وعمل متقن عزل مردود ممتاز من المادة التي بدأ بها إستر الأسيتو أسيتيك، التي سكبها في «البالوعة» ثم هرع متشكاً باكياً إلى مكتب مدير البحث مستجدياً الحصول على مسألة بحث جديدة. ما هو التفاعل الحاصل؟ ما هو سبب الجيشان؟ (وسنرى في المسألة 15، من مسائل نهاية الفصل 23، كيف تدبر الطالب المسألة الجديدة).

21. يحضر الجاذب الجنسي sex attractant لدودة ورقة القطن المصري وفق الطريق المعطاة أدناه. بين استناداً إلى الاصطناع المعطى: (أ) ما هي البنية أو البنى الممكن إعطاؤها لهذا الفرمون pheromone (وجميع المركبات الوسطية).
(ب) يتوجب في إحدى مراحل الاصطناع فصل زوجين من المماكبات؟ في أي مرحلة، وما هما هذان المماكبان؟

9–برومو–1–النونانول + DPH, H^+ ⟶ $A(C_{14}H_{27}O_2Br)$

A + Ph_3P; ثم أساس ⟶ $B(C_{32}H_{41}O_2P)$

B + (E)–2–البنتن–1–ال ⟶ $C(C_{19}H_{34}O_2)$

C + H_2O, HCl ⟶ $D(C_{14}H_{26}O)$

D + Ac_2O, بيريدين ⟶ E, الفرمون $(C_{16}H_{28}O_2)$

22. يحضر البومبيكول bombykol الجاذب الجنسي لفراشة دودة القز وفق الطريق المبين أدناه. ما هي بنية مركب البومبيكول؟ وما هي الشكوك في إجابتك إن وجدت؟

البنتين–1– + n–C_4H_9MgBr ⟶ $F(C_5H_7MgBr)$

F + HCHO, H^+ ثم ⟶ $G(C_6H_{10}O)$

G + PBr_3 ⟶ $H(C_6H_9Br)$

H + Ph_3p, أساس ⟶ $I(C_{24}H_{23}P)$

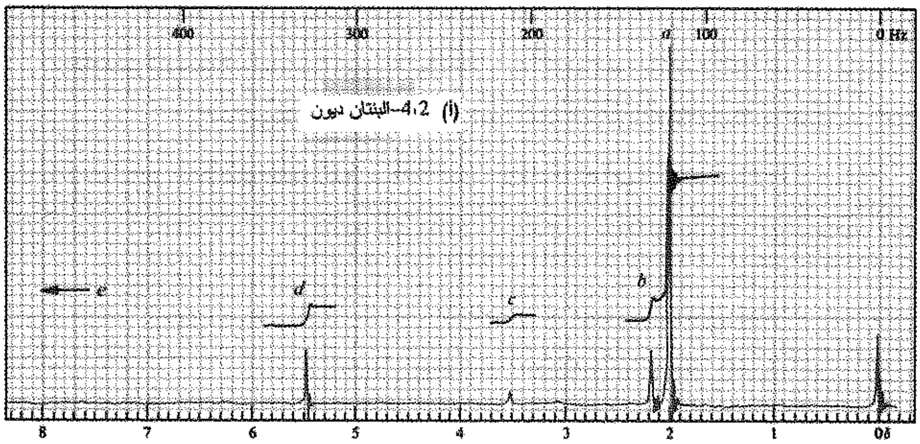
I + 10– إكسوديكانوات الإتيل ⟶ $J(C_{18}H_{30}O_2)$

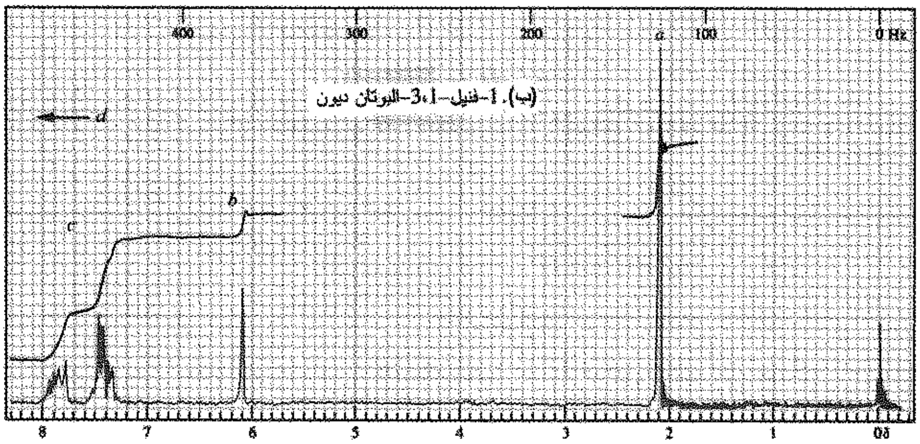
J + H_2, حفاز ليندلر ⟶ $K(C_{18}H_{32}O_2)$

K + $LiAlH_4$ ⟶ *bombykol*$(C_{16}H_{30}O)$

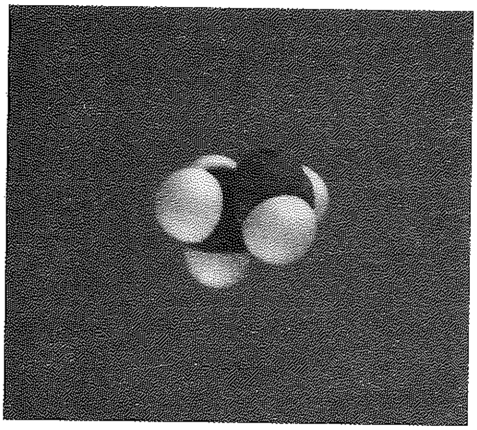
23. خلافاً لمركبات الكربونيل البسيطة توجد، وبمقدار محسوس، مركبات 1،3–ثنائي الكربونيل، مثلاً إستر الأسيتو أسيتيك أو 2،4–بنتان ديون بالشكل الإينولي. (أ) عزلت عينات نقية من مركب إستر الأسيتو أسيتيك بشكليه الكيتوني والإينولي، تحتفظ هذه المركبات بهويتها مدة أسابيع عدة لدى استبعاد الحموض والأسس. اكتب المعادلات التي تبين كيف تستطيع الحموض والأسس تسريع تحويل البيني interconversion كيتو - إنول. (ب) ارسم بنية الشكل الإينولي لمركب 2،4–البنتان ديون مثلاً. هل يمكنك اقتراح عامل واحد يخدم استقرار الشكل الإينولي في هذا المركب؟ (جـ) يكون الشكل الإينولي لإستر الأسيتو أسيتيك كحولاً. لا يملك هذا الكحول درجة غليان أعلى من الشكل الكيتوني (يغلي إلى حد ما في درجات حرارة أخفض). هل يمكنك اقتراح عامل ثانٍ يخدم استقرار الشكل الإينولي لمركب 1،3–ثنائي الكربونيل؟

24. (أ) يبين الشكل 1.21أ طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لمحلول 2،4–البنتان ديون $CH_3COCH_2COCH_3$، في الكلوروفورم، إضافة إلى الذروات المبينة، تظهر حدبة صغيرة e عند δ 15 لها تقريباً نفس مساحة الذروة d عند δ 5.5. كيف تفسر هذا الطيف؟ وما هو الاستنتاج الكمي الذي يمكنك التوصل إليه؟ (ب) يبين الشكل 1.21ب طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني لمركب 1–فنيل–1،3–البوتان ديون $C_6H_5COCH_2COCH_3$. تظهر ذروة إضافة d الجوار δ 16 لها تقريباً نفس مساحة الذروة b عند δ 6.1. كيف تفسر هذا الطيف؟ كيف تعلل الفرق بين هذا الطيف وسابقه (أ)؟





الشكل 1.21 : طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني (أ) 4،2–البنتان ديون، (ب) 1–فنيل–1،3–البوتان ديون.



22

Amines I. Preparation and Physical Properties

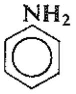
الأمينـــــات I. تحضيرها وخواصها الفيزيائية

1.22 البنية Structure

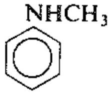
تعد جميـع المركبـات العضويـة التـي درسـناها حتـى الآن تقريبـاً أسسـاً لكنهـا ضعيفـة جـداً. فـالكثير مـن كيميـاء الكحـولات والإيـترات والإسـترات وحتـى الألكنـات والهيدروكربونـات العطريـة يمكـن فهمهـا بلغـة الأساسـية لهـذه المركبات.

وتكون الأمينات هي الأكثر أهمية من بين المركبات العضوية التي تظهر أساسية يمكن تقديرهـا (نذكـر علـى سـبيل المثال تلك القوية قوة كافيـة لتحويـل عبـاد الشـمس إلـى الأزرق). وتمتلـك الأمينـات الصيـغ العامـة RNH_2 و R_2NH و R_3N حيث R أي زمرة ألكيلية أو أريلية. نذكر على سبيل المثال :

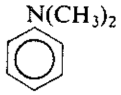
CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$	$H_2NCH_2CH_2NH_2$
متيل الأمين	ثنائي متيل الأمين	ثلاثي متيل الأمين	إيتيلين ثنائي الأمين
(°1)	(°2)	(°3)	(°1)



الأنيلين
(°1)



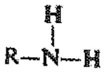
N-متيل الأنيلين
(°2)



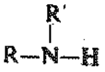
N،N-ثنائي متيل الأنيلين
(°3)

2.22 التصنيف Classification

تصنف الأمينات إلى أولية وثانوية وثالثية وفقاً لعدد الزمر المرتبطة بذرة النتروجين.



أولي
(°1)



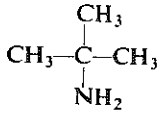
ثانوي
(°2)

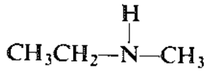
ثالثي
(°3)

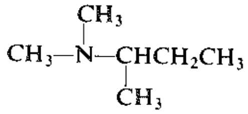
وتكون الأصناف المختلفة من الأمينات متشابهة جداً في خواصها الرئيسة ـ الأساسية ـ والنوكليوفيلية المصاحبة لها، ولكن في العديد من تفاعلاتها، تكون المنتجات النهائية معتمدة على عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة إلى ذرة النتروجين، لذلك تكون هذه المنتجات مختلفة في الأصناف المختلفة.

3.22 التسمية Nomenclature

تسمى الأمينات الأليفاتية باسم الزمرة أو الزمر الألكيلية المرتبطة إلى ذرة النتروجين يلي ذلك كلمة -أمين. أما الأمينات المعقدة فإنها تسمى في أكثر الأحيان بوضع السابقة أمينو (أوN- متيل أمينو- ، أو N،N-ثنائي متيل أمينو- ... إلخ) قبل اسم السلسلة الأصلية. نذكر على سبيل المثال:

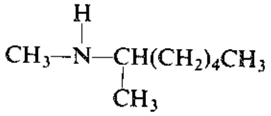

ثالثي بوتيل الأمين
(°1)


E إتيل متيل الأمين
(°2)

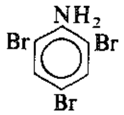

ثانوي بوتيل ثنائي متيل الأمين :
(°3)

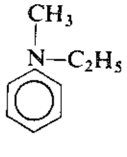
$H_2NCH_2CH_2CH_2COOH$
حمض γ-أمينو البوتيريك
(1°)

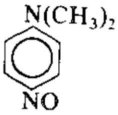
$H_2NCH_2CH_2OH$
2-أمينو الإيتانول
(الإيتانولامين)
(1°)


2-(N-متيل أمينو) الهبتان
(2°)

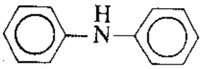
تسمى الأمينات العطرية ـ تلك التي يكون النتروجين فيها مرتبطاً إلى حلقة عطرية ـ عموماً بوصفها مشتقات لأبسط أمين عطري، الأنيلين. ويعطى الأمينوتولوين الاسم الخاص تولويدين. نذكر على سبيل المثال:

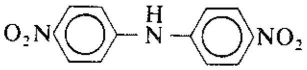

6،4،2-ثلاثي برومو الأنيلين
(°1)


N-ايتيل-N-ميتيل أنيلين
(°3)


بارا نترزو-N،N-ثنائي متيل الأنيلين
(°3)

بارا تولويدين
(°1)


ثنائي فنيل أمين
(°2)

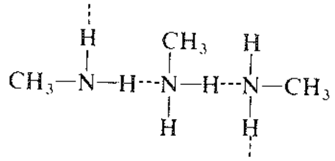

4،4′-ثنائي نترو ثنائي فنيل أمين
(°2)

تسمى أملاح الأمينات، عموماً، بوضع أمونيوم بدلاً من أنيلين ثم إضافة اسم الأنيون (كلوريد أو نترات أو سلفات... إلخ). ونذكر على سبيل المثال:

$C_6H_5NH_3^+Cl^-$	$(CH_3)_3NH^+NO_3^-$	$(C_2H_5NH_3^+)_2SO_4^{2-}$
كلوريد الأنيلينيوم	نترات ثلاثي متيل الأمونيوم	سلفات إتيل الأمونيوم

4.22 الخواص الفيزيائية للأمينات Physical properties of amines

الأمينات، كالأمونيا، مركبات قطبية وهي باستثناء الأمينات الثالثية تستطيع تشكيل روابط هيدروجينية بين الجزيئات. وتكون نقاط غليان الأمينات أعلى من نقاط غليان المركبات غير القطبية التي لها الوزن الجزيئي نفسه ولكن أخفض من نقاط غليان الكحولات والحموض الكربوكسيلية.



جميع الأصناف الثلاثة من الأمينات تكون قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع الماء. ولذلك تكون الأمينات الأصغر جيدة الذوبان في الماء ويكون الحد الفاصل للذوبانية عند نحو ست ذرات كربونية. وتذوب الأمينات أيضاً في المذيبات الأقل قطبية مثل الإيتر والكحول والبنزين ...إلخ. وتشبه رائحة المتيل أمينات والإتيل أمينات كثيراً رائحة الأمونيا، ويكون للألكيل أمينات الأعلى، بصورة أكيدة، نفس رائحة السمك.

وتكون الأمينات العطرية سامة جداً، فهي تمتص بسهولة من خلال الجلد وتكون نتائج ذلك قاتلة في أكثر الأحيان. وتتأكسد الأمينات العطرية بسهولة كبيرة بالهواء، ومع أن معظم الأمينات تكون عديمة اللون عندما تكون نقية فإنها في أكثر الأحيان تصبح ملونة بسبب نواتج الأكسدة.

5.22 أملاح الأمينات Salts of amines

تكون الأمينات الأليفاتية قريبة في أساسيتها من الأمونيا، أما الأمينات العطرية فهي أقل أساسية بشكل ملحوظ. ومع أن الأمينات أسس أضعف كثيراً من أيون الهيدروكسيد أو أيون الإيتوكسيد فإنها أسس أقوى بكثير من الكحولات والإيترات والإسترات ...إلخ. وهي بصفتها أسساً أقوى بكثير من الماء. وتحول الحموض المعدنية المائية أو الحموض الكربوكسيلية الأمينات إلى أملاحها، ويحول أيون الهيدروكسيد المائي الأملاح معيداً إياها إلى الأمينات الحرة. وكما مع الحموض الكربوكسيلية، فإنه لا يمكن عمل الكثير مع الأمينات دون الأخذ بالحسبان هذا التحول من وإلى أملاحها، ولذلك يجدر دراسة خواص هذه الأملاح.

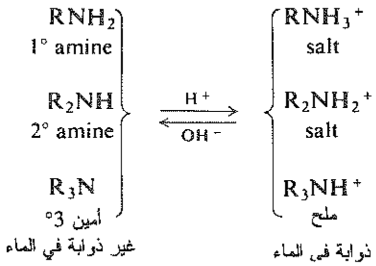
لقد أظهرنا في الفقرة 4.19 التباين بين الخواص الفيزيائية للحموض الكربوكسيلية وأملاحها، وتظهر الأمينات وأملاحها مثل هذا التباين.فأملاح الأمينات مركبات أيونية نموذجية وتكون صلبة غير طيارة وعندما تسخن تتفكك، عموماً، قبل أن تبلغ درجة الحرارة اللازمة لانصهارها. كما تكون الهاليدات والنترات والسلفات ذوابة في الماء ولكنها غير ذوابة في المذيبات غير القطبية.

الجدول 1.22 : الأمينات

(على الصفحة التالية)

الاسم	ن.ا °س	ن.غ °س	الذوبانية غ/100 غ H_2O	K_b
متيل الأمين	-92	-7.5	ش. الذوبان	4.5×10^{-4}
ثنائي متيل الأمين	-96	7.5	ش. الذوبان	5.4×10^{-4}
ثلاثي متيل الأمين	-117	3	91	0.6×10^{-4}
إتيل الأمين	-80	17	∞	5.1×10^{-4}
ثنائي إتيل الأمين	-39	55	ش. الذوبان	10.0×10^{-4}
ثلاثي إتيل الأمين	-115	89	14	5.6×10^{-4}
نظامي بروبيل الأمين	-83	49	∞	4.1×10^{-4}
ثنائي نظامي بروبيل الأمين	-63	110	ق. الذوبان	10×10^{-4}
ثلاثي نظامي -بروبيل الأمين	-93	157	ق. الذوبان	4.5×10^{-4}
إيزو بروبيل الأمين	-101	34	∞	4×10^{-4}
نظامي بوتيل الأمين	-50	78	ش. الذوبان	4.8×10^{-4}
إيزو بوتيل الأمين	-85	68	∞	3×10^{-4}
ثانوي بوتيل الأمين	-104	63	∞	4×10^{-4}
ثالثي بوتيل الأمين	-67	46	∞	5×10^{-4}
حلقي هكسيل الأمين	-18	134	ق. الذوبان	5×10^{-4}
بنزيل الأمين	10	185	∞	0.2×10^{-4}
α-فنيل إتيل الأمين	33	187	4.2	1.2×10^{-4}
β-فنيل إتيل أمين		195	ق.	1.5×10^{-4}
ايتيلين ثنائي الأمين	8	117	ق.	0.85×10^{-4}
رباعي ميتيلين ثنائي الأمين [$H_2N(CH_2)_4NH_2$]	27	158	ش. الذوبان	
سداسي ميتيلين ثنائي الأمين	39	196	ش. الذوبان	5×10^{-4}
هيدروكسيد رباعي متيل الأمونيوم	63	135d	220	أساس قوي
أنيلين	-6	184	3.7	4.2×10^{-10}
متيل الأنيلين	-57	196	ج.ض.الذوبان	7.1×10^{-10}
ثنائي متيل الأنيلين	3	194	1.4	11.7×10^{-10}
ثنائي فنيل الأمين	53	302	غ	0.0006×10^{-10}
ثلاثي فنيل الأمين	127	365	غ	
أورتو التولويدين	-28	200	1.7	2.6×10^{-10}
ميتا التولويدين	-30	203	ق. الذوبان	5×10^{-10}
بارا التولويدين	44	200	0.7	12×10^{-10}
أورتو الانزيدين (o-$CH_3OC_6H_4NH_2$)	5	225	ق. الذوبان	3×10^{-10}
ميتا الانزيدين		251	ق الذوبان	2×10^{-10}
بارا الانزيدين	57	244	ج.ض. الذوبان	20×10^{-10}
أورتو كلوروالانيلين	-2	209	غ	0.05×10^{-10}
ميتا كلوروالانيلين	-10	236		0.3×10^{-10}
بارا كلوروالانيلين	70	232		1×10^{-10}
أورتو بروموالانيلين	32	229	ق. الذوبان	0.03×10^{-10}
ميتا برومو الأنيلين	19	251	ج.ض. الذوبان	0.4×10^{-10}
بارا برومو الأنيلين	66	يتفكك	غ	0.7×10^{-10}
أورتو نترو الأنيلين	71	284	0.1	0.00006×10^{-10}
ميتا نترو الأنيلين	114	307d	0.1	0.029×10^{-10}
بارا نترو الأانيلين	148	332	0.05	0.001×10^{-10}
4،2-ثنائي نترو الأنيلين	187		ق. الذوبان	
6،4،2-ثلاثي نترو الأنيلين(البيكراميد)	188		0.1	
أورتو فنيلين ثنائي الأمين [o-$C_6H_4(NH_2)_2$]	104	252	3	3×10^{-10}
ميتا فنيلين ثنائي الأمين	63	287	25	10×10^{-10}
بارا فنيلين ثنائي الأمين	142	267	3.8	140×10^{-10}
البنزيدين	127	401	0.05	9×10^{-10}
حمض بارا أمينو البنزويك	187		0.3	0.023×10^{-10}
حمض السلفانيليك	288d		1	17×10^{-10}
سلفانيل الأميد	163		0.4	

ش: شديد، ق: قوي، ج: جداً، ض: ضعيف، غ: غير ذواب.



يمكن استخدام الاختلاف في الذوبانية بين الأمينات وأملاحها سواء لكشف الأمينات أو لعزلها عن المركبات غير الأساسية. فالمركب العضوي الذي يذوب في محلول حمض الهيدروكلوريك المائي الممدد والبارد ينبغي أن يكون أساساً بشكل ملحوظ، الأمر الذي يعني بشكل أكيد تقريباً أنه أمين، فالأمين يمكن عزله عن المركبات غير الأساسية بذوبانيته في الحمض؛ ويمكن استعادته، عندما يعزل، بجعل المحلول المائي أساسياً. (أنظر الفقرة 4.19 حيث ثمة وضع مماثل للحموض الكربوكسيلية).

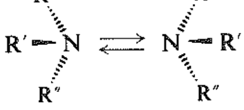
مسألة 1.22 اشرح على نحو دقيق كيف يمكنك عزل السوائل الثلاثة التالية غير الذوابة في الماء، الأنيلين (ن.غ 184° س) وحمض نظامي بوتيل بنزين (ن.غ 183°س) وحمض نظامي الفاليريك (ن.غ 187°س)، واستعادة كل مركب نقياً وبمردود كمي. قم بالشيء نفسه من أجل مزيج من المواد الصلبة الثلاث التالية غير الذوابة في الماء، بارا التولويدين ، وحمض أورتو بروموالبنزويك، وبارا نترو الأنيزول.

6.22 الكيمياء الفراغية للنتروجين Stereochemistry of nitrogen

لقد كرسنا في دراستنا للكيمياء العضوية، حتى الآن، وقتاً كبيراً من أجل الترتيب المكاني للذرات والزمر المرتبطة إلى ذرات الكربون، أي الكيمياء الفراغية للنتروجين.

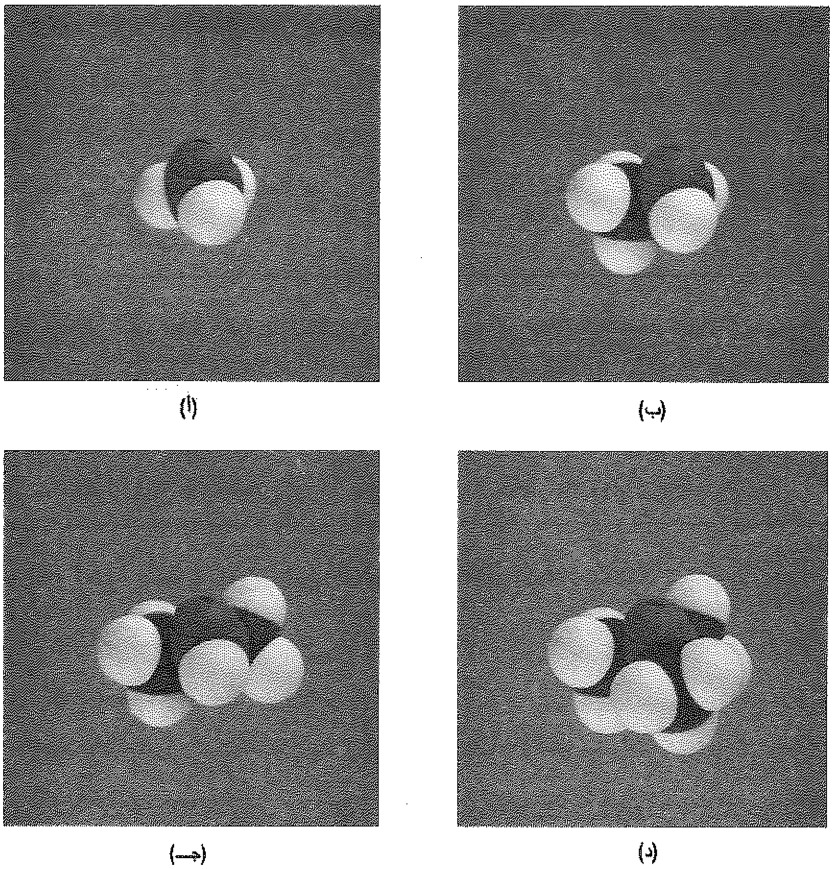
الأمينات هي، باختصار، أمونيا استبدلت فيها زمرة عضوية أو أكثر بذرات الهيدروجين، فالنتروجين يستخدم المدارات sp^3 التي تكون متجهة نحو رؤوس رباعي وجوه وتتراكب ثلاثة من هذه المدارات مع المدارات s من الهيدروجين أو الكربون؛ أما المدار الرابع فإنه يحتوي على زوجين مشترك بهما من الإلكترونات (أنظر الشكل 12.1). فالأمينات إذاً كالأمونيا هرمية بزوايا رابطية قريبة جداً من الزوايا الرابطية في الأمونيا؛ فهي مساوية 108° في ثلاثي متيل الأمين، على سبيل المثال (انظر الشكل 1.22).

نستطيع من تفحص النماذج أن نرى أن الجزيء الذي يحمل فيه النتروجين ثلاث زمر مختلفة لا ينطبق على خياله في المرآة؛ فهو جزيء كيرالي وينبغي أن يكون موجوداً بشكلين متماثلين (I و II) يمكن أن يظهر كل منهما ــ بمعزل عن الآخر ـ فعالية ضوئية.



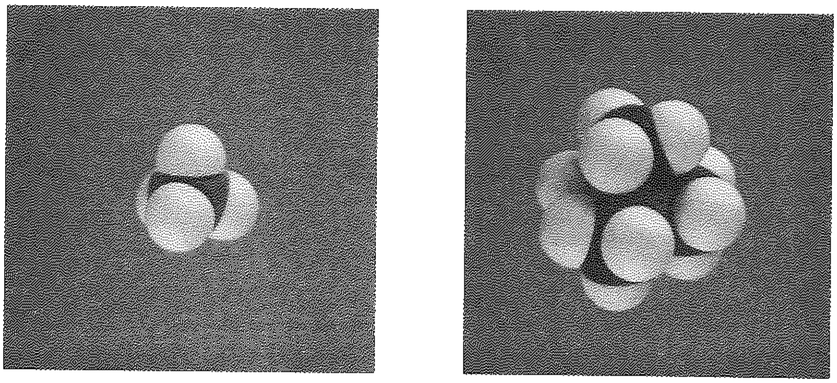
I II

لم يتم عزل مثل هذه المتخايلات حتى الآن ـ في الأمينات البسيطة ـ وقد بينت الدراسات الطيفية السبب؛ إن حاجز الطاقة بين الترتيبين الهرميين حول النتروجين منخفضاً انخفاضاً كبيراً فيتحولان بسرعة بعضهما إلى بعض. فكما أن الدوران السريع حول الرابطة الأحادية كربون–كربون يمنع عزل المتخايلات التهايؤية (الفقرة 20.4)، فإن الانقلاب السريع حول النتروجين يمنع عزل المتخايلات من أمثال I و II. ويبدو واضحاً أن شفع الإلكترونات غير المشترك بهما لا يستطيع أن يقوم مقام زمرة رابعة تحافظ على التشكيل.



الشكل 1.22 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي. نماذج (أ) الأمونيا، NH_3 ؛ (ب) متيل الأمين، CH_3NH_2 ؛ (جـ) ثنائي متيل الأمين، $(CH_3)_2NH$ ؛ (د) ثلاثي متيل الأمين ، $(CH_3)_3N$. فالأمينات كالأمونيا هرمية ويشكل شفع الإلكترونات غير المشترك بهما المدار الرابع sp^3 للنتروجين.

دعونا الآن نهتم بأملاح الأمونيوم الرابعية، وهي مركبات تكون فيها أربع زمر ألكيلية مرتبطة إلى النتروجين. وفي هذه الحالة تستخدم جميع المدارات الأربعة sp^3 لتشكيل الروابط ويكون النتروجين الرابعي (رباعي الوجوه) (أنظر، على سبيل المثال، الشكل 2.22). ولقد وجد أن أملاح الأمونيوم الرابعية، التي يحمل النتروجين فيها أربع زمر مختلفة، تكون موجودة كمتخايلات تشكيلية قادرة على إظهار فعالية ضوئية؛ نذكر على سبيل المثال يوديد ألليل بنزيل متيل فنيل الأمونيوم.

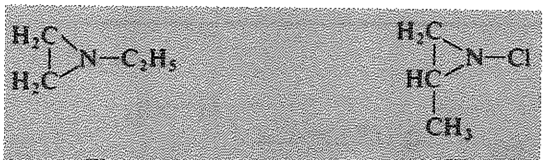


(ب) (أ)

الشكل 2.22 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي. نماذج (أ) أيون الأمونيوم، NH_4^+؛ (ب) أيون رباعي متيل الأمونيوم، $(CH_3)_4N^+$. وتكون أيونات الأمونيوم الرابعية (رباعية الوجوه)، كأيون الأمونيوم، ويستخدم النتروجين المدارات الأربعة sp^3.

مسألة 2.22 تعزى الرسمزة في بعض الجذور الحرة وتفاعلات الكربوكايتونات (الفقرتان 28.4 و 18.5) إلى ضياع التشكيل في المركب المتوسط المسطح. فسر كيف أن تشكل كربانيونات الألكيل $R:^-$ ـ التي يعتقد أنها هرمية ـ يمكن أن يؤدي إلى الرسمزة أيضاً.

مسألة 3.22 يظهر طيف NMR لـ 1−إتيل الآزيريدين (III) في درجة حرارة الغرفة ثلاثية ورباعية الزمرة الإتيلية وإشارتين أخريتين لهما مساحتا قمة متساويتين. وعند رفع درجة الحرارة إلى 120°س تندمج القمتان الأخريان في قمة واحدة. كيف تفسر هذه المشاهدات؟



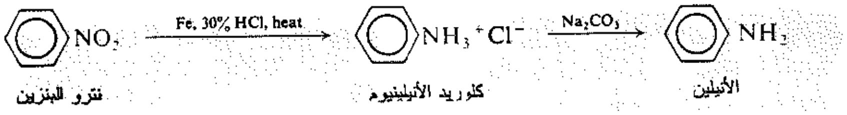
III IV

مسألة 4.22 علل ما يلي برسم جميع الصيغ الكيميائية الفراغية. (أ) حضر 1−كلورو−2−متيل الآزيريدين (IV، أعلاه) بشكلين متماكبين يمكن فصلهما، في الدرجة 25°س، بالكروماتوغرافيا الغازية العادية. (ب) أعطى تفاعل الإيمين $(C_6H_5)_2C{=}NCH_3$ مع حمض (R)−(+)−2−فنيل بيروكسي البروبيونيك المنتج $C_{14}H_{13}ON$ الذي له $[\alpha]$ +12.5° ولا يفقد فعاليته الضوئية حتى الدرجة 90°س (على الأقل).

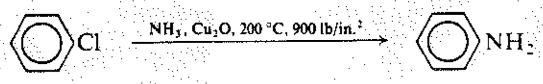
7.22 المصدر الصناعي Industrial source

تحضر بعض أبسط الأمينات وأكثرها أهمية على نطاق صناعي بعمليات لا تعد طرائق مخبرية.

يحضر الأنيلين وهوالأكثر أهمية من بين جميع الأمينات بطرائق عديدة: (أ) بإرجاع نتروالبنزين، بالكواشف الرخيصة الثمن، الحديد وحمض هيدروكلوريك الممدد (أو بالهدرجة الحفزية، الفقرة 9.22)؛ (ب) بمعالجة كلوروالبنزين، بالأمونيا عند درجات حرارة مرتفعة وضغوط عالية وبوجود حفاز. وتتضمن العملية (ب)، كماسنرى (الفصل 26)، استبدالاً عطرياً نوكليوفيلياً.



نترو البنزين — كلوريد الأنيلينيوم — الأنيلين



كلورو البنزين — الأنيلين

يصطنع ثنائي متيل الأمين وثلاثي متيل الأمين على نطاق صناعي، من الميتانول والأمونيا:

$$NH_3 \xrightarrow[Al_2O_3,\ 450°\text{س}]{CH_3OH} CH_3NH_2 \xrightarrow[Al_2O_3,\ 450°\text{س}]{CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow[Al_2O_3,\ 450°\text{س}]{CH_3OH} (CH_3)_3N$$

الأمونيا — متيل الأمين — ثنائي متيل الأمين — ثلاثي متيل الأمين

تستخدم هاليدات الألكيل لصنع بعض ألكيل الأمينات عالية، كما في المختبر تماماً (المقطع 10.22). ويمكن تحويل الحموض المستخلصة من الدهون (الفقرة 5.33) إلى 1- أمينو الألكانات طويلة السلسلة ذات عدد زوجي من الكربون وذلك بإرجاع النتريلات (الفقرة 8.22).

$$R{-}COOH \xrightarrow{NH_3,\ heat} R{-}CONH_2 \xrightarrow{\text{حرارة}} R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2,\ \text{حرارة}} R{-}CH_2NH_2$$

حمض — أميد — نتريل — أمين

8.22 تحضير الأمينات Preparation

توجز في الصفحات التالية بعض الطرائق المستخدمة في المختبر لتحضير الأمينات.

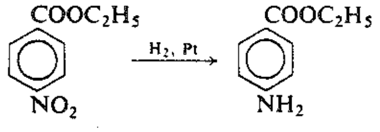
تحضير الأمينات

1. بإرجاع مركبات النترو. نوقش في الفقرة 9.22

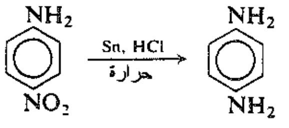
$$\begin{matrix} Ar{-}NO_2 \\ \text{أو} \\ R{-}NO_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{معدن}\ ,H^+ \text{؛ أو}\ H_2,\ \text{حفاز}} \begin{matrix} Ar{-}NH_2 \\ \text{أو} \\ R{-}NH_2 \end{matrix}$$

مركب نترو — أمين °1

أمثلة:



بنزوات بارا نترو الإتيل — بنزوات بارا أمينو الإتيل

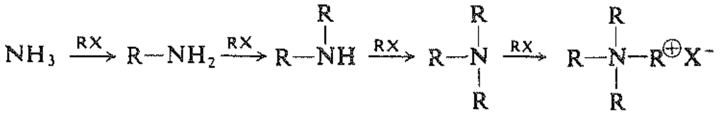


بارا نترو الأنيلين — بارا فينيلين ثنائي الأمين

$$CH_3CH_2CH_2NO_2 \xrightarrow{Fe,\ HCl} CH_3CH_2CH_2NH_2$$

1-نترو البروبان — نظامي بروبيل الأمين

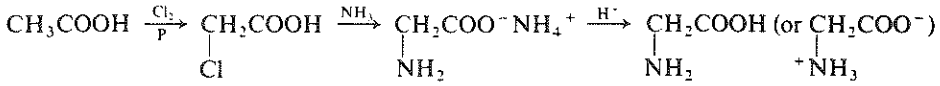
2. تفاعل الهاليدات مع الأمونيا أو الأمينات. نوقش في الفقرتين 10.22 و13.22



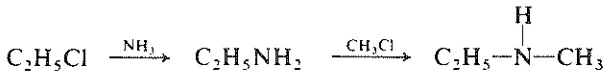
ينبغي أن تكون R الكيل أو أريل
يحمل متبادلات سلحبة للالكترونات

أمين 1° أمين 2° أمين 3° ملح أمونيوم رابعي (4°)

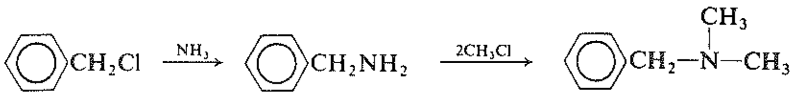
أمثلة:



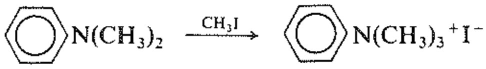
حمض الأستيك حمض كلورو الأسيتيك حمض أمينو الأسيتيك
(الغليسين: حمض أميني)
(1°)



كلوريد الإتيل إتيل الأمين (1°) إتيل ميتيل الأمين (2°)



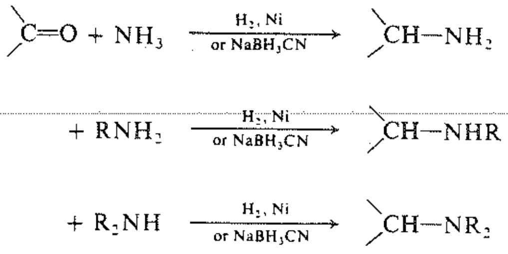
كلوريد البنزيل بنزيل الأمين (1°) بنزيل ثنائي متيل الأمين (3°)



N،N-ثنائي متيل الأنيلين (3°) يوديد فنيل ثلاثي متيل الأمونيوم (4°)

4،2-ثنائي نترو كلورو البنزين N-متيل-4،2-ثنائي نترو الأنيلين (2°)

3. الأمننة الإرجاعية. نوقشت في الفقرة 11.22.

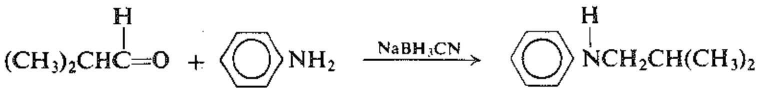


أمين 1°
أمين 2°
أمين 3°

أمثلة:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + NH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$$

أسيتون — إيزو بروبيل الأمين (°1)



إيزو البوتير ألدهيد — أنيلين (°1) — N–إيزو بوتيل الأنيلين (°2)

$$CH_3\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + (CH_3)_2NH + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$$

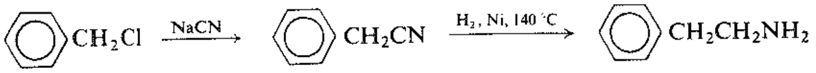
أسيت ألدهيد — ثنائي متيل الأمين (°2) — ثنائي متيل إتيل الأمين (°3)

4.إرجاع النتريلات. نوقش في الفقرة 8.22.

$$R-C\equiv N \xrightarrow{2H_2\text{, حفاز}} R-CH_2NH_2$$

نتريل — أمين 1°

أمثلة:



كلوريد البنزيل — فنيل أسيتو النتريل (سيانيد البنزيل) — β–فنيل إتيل الأمين (°1)

$$ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{NaCN} NC(CH_2)_4CN \xrightarrow{H_2,\ Ni} H_2NCH_2(CH_2)_4CH_2NH_2$$

4،1–ثنائي كلور البوتان — أديبو النتريل — سداسي ميتيلين ثنائي الأمين (6،1–ثنائي أمينو الهكسان) (°1)

5. تدرك هوفمان في الأميدات. نوقش في الفقرات 15.22 - 17.22.

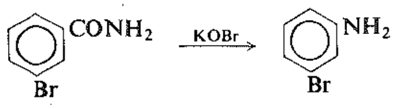
$$R-CONH_2 \text{ أو } Ar-CONH_2 \xrightarrow{OBr^-} R-NH_2 \text{ أو } Ar-NH_2 + CO_3^{2-}$$

أميد — أمين 1°

أمثلة:

$$CH_3(CH_2)_4CONH_2 \xrightarrow{KOBr} CH_3(CH_2)_4NH_2$$

كبروأميد (الهكسان أميد) — نظامي بنتيل الأمين



ميتا برومو البنزأميد — ميتا برومو الأنيلين

إرجاع مركبات النترو العطرية وتعد الطريقة الأكثر فائدة إلى حد بعيد، لتحضير الأمينات، إذ أنها تستخدم مواد أولية متاحة بسهولة ويسر وتعطي الأمينات العطرية الأولية التي تعد أكثر أنواع الأمينات أهمية. فهذه الأمينات يمكن أن تحول إلى أملاح الديازونيوم العطرية، التي تعد من بين أكثر أصناف المركبات العضوية المعروفة استعمالاً (أنظر الفقرات 12.23 - 18.23) ويعطي السياق التالي الطريق الأفضل لعشرات المركبات العطرية:

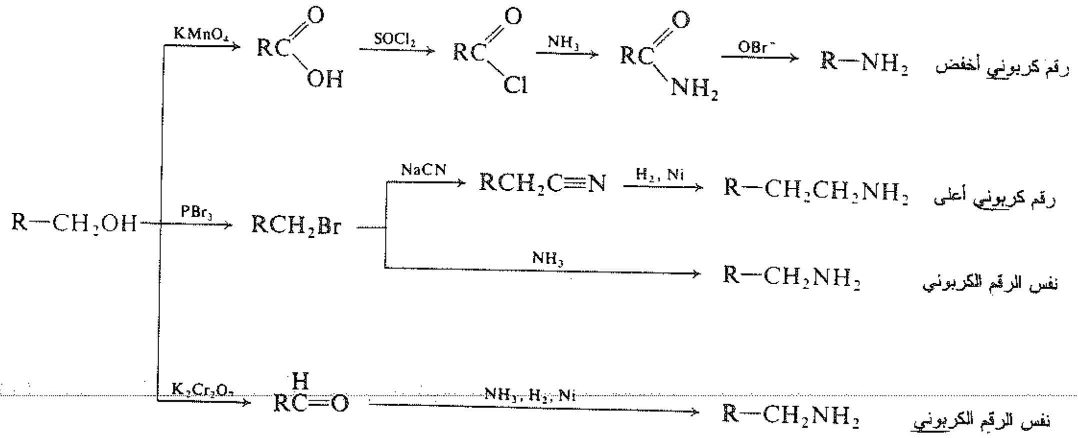
مركب نترو ⟵ أمين ⟵ ملح ديازونيوم

ويكون إرجاع مركبات النترو الأليفاتية محدوداً بتوافر المواد الأولية.

تحلل الهاليدات بالأمونيا يكون محصوراً، عادة، بالسلاسل الأليفاتية، بسبب انخفاض تفاعلية الهاليدات العطرية، عموما، تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. (انظر، على أي حال، الفصل 26). وسيئة التحلل بالأمونيا هي إعطاء مزيج من أصناف الأمينات المختلفة، ويعد مهماً بالنسبة لنا لأنه واحد من الطرائق الأكثر شيوعاً لإدخال زمرة الأمينو ($-NH_2$) إلى جزيئات من جميع الأنواع؛ إذ يمكن استخدامه، على سبيل المثال، لتحويل حموض البرومو إلى الحموض الأمينية. ويسمح التفاعل المشابه تماما بين الهاليدات والأمينات بتحضير أي صنف من المشتقات من الأمين (وأملاح الأمونيوم الرابعية $R_4N^+X^-$ أيضاً).

الأمننة الإرجاعية، أي الإرجاع الكيميائي الحفزي للألدهيدات (RCHO) والكيتونات (R_2CO) بوجود الأمونيا أو الأمين، تحقق الأغراض نفسها التي يحققها التفاعل مع الهاليدات. إذ يمكن استخدامها أيضاً لتحضير أي صنف من الأمين، كما أنها أفضل من تفاعل الهاليدات، ففي الأمننة الإرجاعية، يمكن التحكم بسهولة أكبر، بتشكل المزيج، مما في حالة تحلل الهاليدات بالأمونيا. وتعطي الأمننة الإرجاعية للكيتونات أمينات تحتوي على زمرة ألكيلية-ثانوية؛ فمثل هذه الأمينات يصعب تحضيرها بالتحلل بالأمونيا بسبب ميل الهاليدات الألكيلية الثانوية للخضوع إلى الحذف بدلاً من الاستبدال.

يتمتع الاصطناع **بإرجاع النتريلات** بخاصية زيادة طول السلسلة الكربونية وإعطاء أمين فيه ذرة كربونية أكثر من الهاليد الذي صنع منه النتريل. كما أن **تدرك هوفمان في الأميدات** يمتلك خاصية إنقاص طول السلسلة الكربونية بمقدار ذرة كربونية واحدة؛ وهو مهم أيضاً إذ أنه يعد مثالاً على صنف مهم من التفاعلات التي تتضمن إعادة ترتيب.



مسألة 5.22 بين كيف يمكن اصطناع نظامي بنتيل الأمين من مواد متاحة بالطرق الأربعة الموجزة أعلاه.

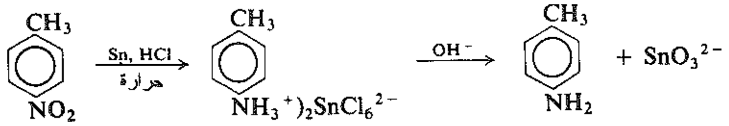
9.22 إرجاع مركبات النتـرو Reduction of nitro compounds

يمكن إرجاع مركبات النترو، مثل العديد من المركبات العضوية بطريقتين عامتين: (أ) بالهدرجة الحفزية باستخدام الهيدروجين الجزيئي أو (ب) بالإرجاع الكيميائي باستخدام معدن وحمض، عادة.

تحدث هدرجة مركب النترو إلى أمين بلطف عندما يخض محلول مركب النترو في الكحـول مـع نيكـل أو بلاتيـن ناعم جداً ضمن غاز الهيدروجين، على سبيل المثال:

أورتو نترو الأسيت أنيليد — أورتو أمينو الأسيت أنيليد

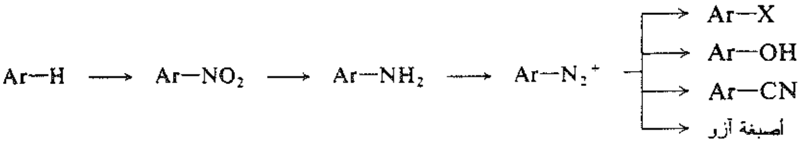
ولايمكن استخدام هذه الطريقة عندما يحتوي الجـزيء على زمـرة أخرى تتهـدرج بسـهولة، كالرابطـة المزدوجـة كربون-كربون. يجري الإرجاع الكيميائي في المختبر، بإضافة حمض الهيدروكلوريك إلـى مزيـج مـن مركـب النـترو ومعدن، هو على الأغلب القصدير الحبيبي. ويكون الأمين في المحلول الحمضي على هيئة ملحه، أو يحرر الأمين الحـر بإضافة أساس ويجرف بالبخار من مزيج التفاعل.



بارا نترو التولوين — بارا التولويدين

ويكون الأمين الخامل ملوثاً ببعض مركب النترو غير المرجع، ويمكن فصله عنه بالاستفادة مـن الخـواص الأساسـية للأمين؛ فالأمين يذوب في حمض معدني مائي، في حين أن مركب النترو لايذوب.

يعد إرجاع مركبات النترو إلى أمينات خطوة جوهرية فيما يعتقـد أنـه أهـم طريـق اصطنـاع فـي الكيميـاء العطريـة. فمركبات النترو تحضر بسهولة بالنترتة المباشرة؛ وعندما يتشكل مزيج من المماكبين أورتو وبارا، فإنـه يمكـن عمومـاً، فصلهما، والحصول على المماكبين النقيين. ويحول الأمين العطري الأول الناتج من إرجاع مركبات النترو بسهولة إلـى أملاح الديازونيوم؛ وزمرة الديازونيوم، بدورها، يمكن أن تستبدل بعدد ضخم من الزمر الأخرى (الفقرة 12.23). ويعـد هذا السياق في معظم الحالات أفضل طريقة لإدخال تلك الزمـر إلـى الحلقـة العطريـة. ويمكـن، إضافـة إلـى ذلـك، أن تستخدم أملاح الديازونيوم لتحضير صف من المركبات المهمة إلى حد بعيد، هي أصبغة الآزو.



10.22 تحلـل الهاليدات بالأمونيا Ammonolysis of halides

تحول كثير من المركبات الهالوجينية العضوية إلى أمينات بالمعالجة بمحاليل الأمونيا المائية أو الكحوليـة. ويجـري التفاعل، عموماً، بترك المتفاعلات بعضها مع بعض في درجة حرارة الغرفة أو بتسخينها تحـت الضغـط. وتعطـي إزاحـة الهالوجين بوساطة NH_3 ملح الأمين حيث يمكن تحرير الأمين الحر منه بالمعالجة بأيون الهيدروكسيد.

$$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_3^+X^-$$

$$RNH_3^+X^- + OH^- \longrightarrow RNH_2 + H_2O + X^-$$

ينتمي تحلل الهاليدات بالأمونيا إلى صنف التفاعلات التي تدعى الإستبدال النوكليوفيلي، حيث يهاجم جزيء الأمونيا النوكليوفيلي الهاليد العضوي بالطريقة نفسها التي يهاجم بها أيون الهيدروكسيد وأيون الألكوكسيد وأيون السيانيد وأيون الأسيتليد والماء:

$$H_3N: + R{-}X \longrightarrow \left[H_3\overset{\delta+}{N}\cdots R\cdots\overset{\delta-}{X}\right] \longrightarrow H_3\overset{+}{N}{-}R + X^-$$

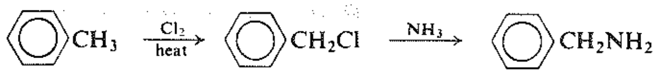
والتحلل بالأمونيا مثل تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلية الأخرى ينحصر، في المقام الأول، بهاليدات الألكيل أو بهاليدات الألكيل المستبدلة. وكما هي الحال مع التفاعلات الأخرى التي هي من هذا النوع، يتنافس الحذف (الفقرة 25.8) والاستبدال: تستطيع الأمونيا ان تهاجم الهيدروجين وتشكل ألكن كما تهاجم الكربون وتشكل أمين. وهكذا فالتحلل بالأمونيا يعطي أعلى المراديد في الهاليدات الأولية (حيث يكون الاستبدال مهيمناً) ولكنه في الواقع يكون عديم الجدوى، في حالة الهاليدات الثالثية (حيث يكون الحذف مهيمناً).

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3{}^+Br^- \qquad \text{استبدال}$$

$$CH_3{-}\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{NH_3} CH_3{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH_2 + NH_4Br \qquad \text{حذف}$$

بسبب انخفاض تفاعلية هاليدات الأريل، عموماً، فإنها تتحول إلى أمينات فقط (أ) إذا كانت الحلقة تحمل زمرة NO_2– أو زمر أخرى قوية السحب الإلكتروني في الموضعين أورتو وبارا بالنسبة إلى الهالوجين، أو (ب) إذا كانت درجات الحرارة عالية أو كاشف قوي الأساسية (الفصل 26).

ونذكر فيما يلي بعض الأمثلة على تطبيق التحلل بالأمونيا في الاصطناع:



تولوين — كلوريد البنزيل — بنزيل الأمين

$$\underset{\text{حمض البربيونيك}}{CH_3CH_2COOH} \xrightarrow[P]{Br_2} \underset{\text{حمض α-برومو البربيونيك}}{CH_3\underset{Br}{C}HCOOH} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{الآلانين}}{CH_3\underset{NH_2}{C}HCOOH}$$

$$\underset{\text{إيتيلين}}{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{2،1-ثنائي كلورو الإيتان}}{ClCH_2CH_2Cl} \xrightarrow{2NH_3} \underset{\text{إيتيلن ثنائي الأمين}}{H_2NCH_2CH_2NH_2}$$

وثمة سيئة جدية لاصطناع الأمينات بالتحلل بالأمونيا هي تشكل أكثر من نوع واحد من الأمين. فأملاح الأمينات

$$RX + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{ملح أمين }1°}{RNH_3^+X^-}$$

الأولية، المتشكلة في الاستبدال البدئي، تتفاعل مع كاشف الأمونيا لتعطي ملح الأمونيوم والأمين الأولي الحر؛ فيتحقق التوازن التالي:

$$RNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons RNH_2 + NH_4^+$$

أمين 1°

والأمين الأولي الحر، مثل الأمونيا التي صنع منها، يكون كاشفاً نوكليوفيلياً: يستطيع، أيضاً مهاجمة هاليد الألكيل ليعطي ملح الأمين الثانوي:

$$RNH_2 + RX \longrightarrow R_2NH_2^+X^- \xrightleftharpoons{NH_2} R_2NH$$

أمين 1°   أمين 2°

والأمين الثانوي، المتوازن مع ملحه، يستطيع بدوره أن يهاجم هاليد ألكيل ليشكل ملح الأمين الثالثي:

$$R_2NH + RX \longrightarrow R_3NH^+X^- \xrightleftharpoons{NH_2} R_3N$$

أمين 2°   أمين 3°

وأخيراً، يستطيع الأمين الثالثي مهاجمة الهاليد ألكيل ليشكل مركباً له الصيغة $R_4N^+X^-$، يدعى ملح أمونيوم رابعي (نوقش في الفقرة 5.23).

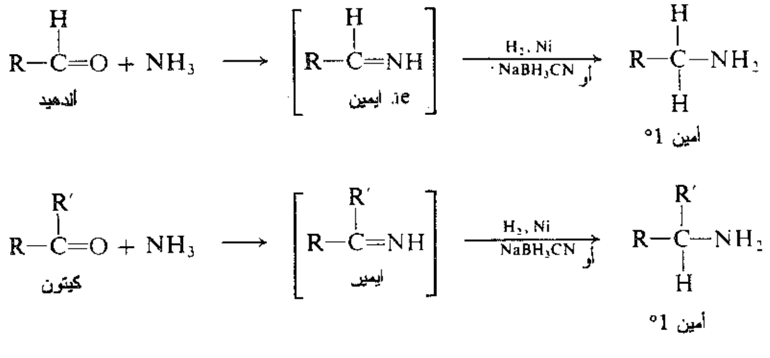
$$R_3N + RX \longrightarrow R_4N^+X^-$$

أمين 3°   ملح أمونيوم رابعي (4°)

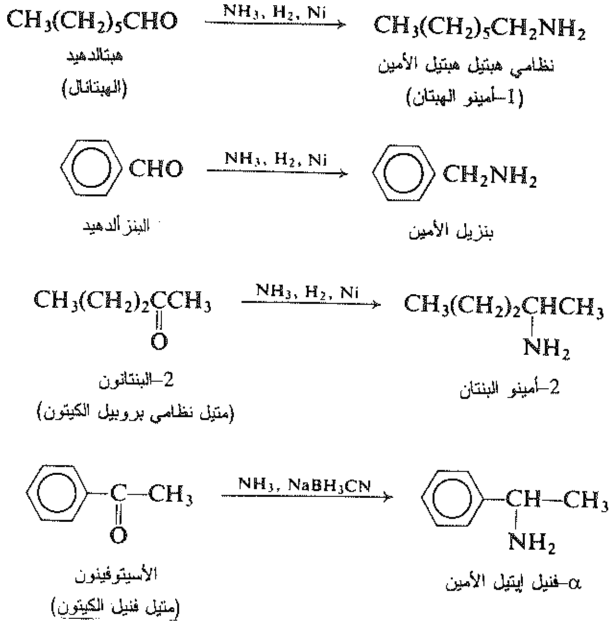
يقلل وجود زيادة كبيرة من الأمونيا من أهمية هذه التفاعلات الأخيرة ويزيد من مردود الأمين الأولي؛ ففي هذه الشروط يكون مرجحاً أن يصادف جزيء هاليد الألكيل ويهاجم من جزيئات الأمونيا الكثيرة العدد بدلاً من أحد جزيئات الأمين القليلة نسبياً. وفي أحسن الأحوال، ينخفض مردود الأمين الأولي بسبب تشكل الأصناف الأعلى من الأمينات. ويمكن فصل، الأمين الأولي، باستثناء حالة متيل الأمين الخاصة، من هذه المنتجات الثانوية بالتقطير.

11.22 الأمننة الإرجاعية Reductive amination

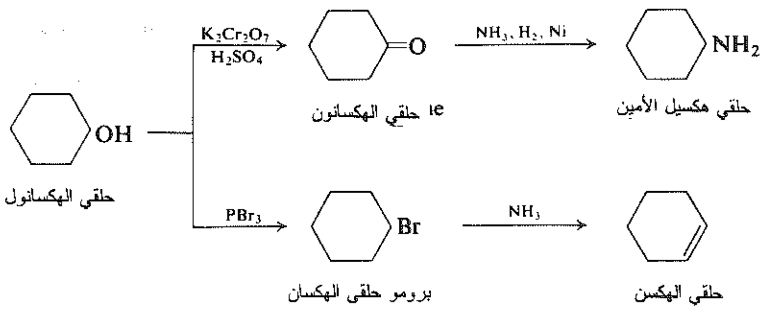
يحول العديد من الألدهيدات (RCHO) والكيتونات (R_2CO) إلى أمينات بالأمننة الإرجاعية: وهي إرجاع بوجود الأمونيا. ويمكن تحقيق الإرجاع حفزياً أو باستخدام سيانو هيدرريدوبورات الصوديوم، $NaBH_3CN$. ويتضمن التفاعل إرجاع مركب متوسط (هو إيمين، RCH=NH أو $R_2C=NH$) يحتوي على رابطة مزدوجة كربون ـ نتروجين.



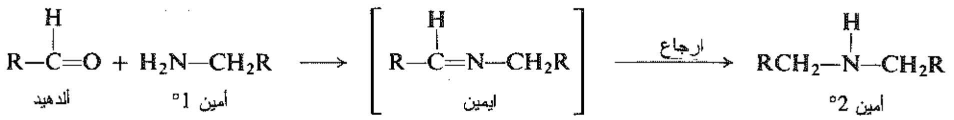
وقد استخدمت الأمننة الإرجاعية بنجاح في مجال واسع من الألدهيدات والكيتونات، الأليفاتية والعطرية. نذكر على سبيل المثال:



تعطي الأمننة الإرجاعية للكيتونات أمينات تحتوي على زمرة ألكيلية ثانوية؛ ويكون صعباً الحصول على مثل هذه الأمينات بالتحلل بالأمونيا بسبب ميل هاليدات الألكيل الثانوية. فعلى سبيل المثال يتحول حلقي الهكسانون إلى حلقي هكسيل الأمين بمردود جيد، في حين أن تحلل برومو حلقي هكسان بالأمونيا يعطي فقط حلقي الهكسن.

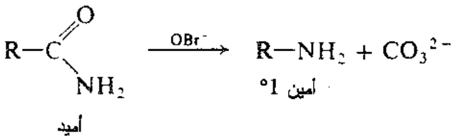


يستطيع الألدهيد أو الكيتون أن يتفاعل، في أثناء الأمننة الإرجاعية، ليس فقط مع الأمونيا بل أيضاً مع الأمين الأولي الذي يكون قد تشكل فعلاً، ويعطي بذلك كمية معينة من أمين ثانوي. ويمكن كبح ميل التفاعل للحدوث وراء المرحلة المرغوبة كبحاً جيداً بأخذ المتفاعلات المستخدمة بنسب محددة ولا تكون هذه العقبة جدية إلا نادراً.

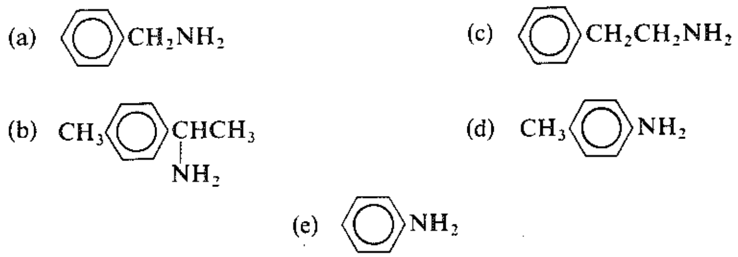


12.22 تدرك هوفمان في الأميدات Hofmann degradation of amides

يمتاز تدرك هوفمان في الأميدات، إذا نظرنا إليه على أنه طريقة لاصطناع الأمينات، بإعطائه منتجاً يحتوي على ذرة كربون أقل مما هي في مادة البدء. ويتضمن التفاعل، كما نرى، هجرة زمرة من الكربونيل إلى ذرة النتروجين المجاورة ولهذا يعد مثالاً على إعادة الترتيب الجزيئي. (سوف نعود إلى تدرك هوفمان في الفقرات 15.22 ـ 17.22 وسنناقش آليته بالتفصيل).



مسألة 6.22 بيّن، باستخدام طريقة مختلفة في كل حالة، كيف يمكن تحضير الأمينات التالية من التولوين وأي كواشف أليفاتية لازمة.



13.22 اصطناع الأمينات الثانوية والثالثية Synthesis of secondary and tertiary amines

كنا، حتى الآن، مهتمين باصطناع الأمينات الأولية. ويمكن تحضير الأمينات الثانوية والثالثية باعتماد واحدة من العمليات التي شرحت: تحلل الهاليدات بالأمونيا أو الأمننة الإرجاعية. نذكر على سبيل المثال:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2 + CH_3CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2{-}NH{-}CH_2CH_3$$

نظامي بوتيل الأمين (1°) + بروميد الإتيل ⟵ نظامي بوتيل إتيل الأمين (°2)

$$CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_3NH_2 \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3CH_2\underset{\underset{NHCH_3}{|}}{C}HCH_3$$

بوتانون (إتيل متيل الكيتون) + متيل الأمين (°1) ⟵ ثانوي بوتيل متيل الأمين °(2)

أنيلين (°1) — N-متيل الأنيلين (°2) — N،N-ثنائي متيل الأنيلين (°3)

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-CH_2CH_3 + CH_3Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}-CH_2CH_3$$

نظامي بوتيل إتيل الأمين (2°) — بروميد المتيل — نظامي بوتيل إتيل متيل الأمين (3°)

في حين أن الأمونيا استخدمت لإنتاج الأمين الثانوي ويمكن استخدام الأمين الثانوي لإنتاج الأمين الثالثي. ويميل التفاعل في كل من هذه الاصطناعات للحدوث إلى ما وراء المرحلة الأولى وإعطاء أمين من صنف أعلى من الأمين المراد تحضيره.

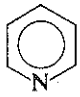
مسألة 7.22 إذا سخن الأمين الثالثي مع هاليد ألكيل وعولج المنتج بأكسيد الفضة المائي ورشح، يكون المحلول الناتج قوي الأساسية كقوة محلول هيدروكسيد الصوديوم. ماذا في المحلول ولماذا يكون أساسياً هكذا؟

14.22 الأمينات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic amines

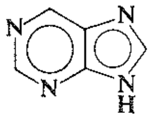
ثمة نوع ذو أهمية خاصة من المركب الأميني هو المركب الذي يتضمن النتروجين كجزء من الحلقة. وبما أن مثل هذه الحلقة تحتوي على أكثر من نوع واحد من الذرات ـ النتروجين إضافة إلى الكربون المعتاد ـ فإن المركب الذي فيه هذه الحلقة يدعى حلقي غير متجانس heterocyclic (قارن على سبيل المثال، بمركبات الأكسجين غير المتجانسة في الفقرات 18.13 ـ 20.13). وسوف نناقش موضوع المركبات الحلقية غير المتجانسة بالتفصيل في الفصل 30. ولكن يصعب الذهاب بعيداً جداً في الكيمياء العضوية دون التعرض لمركبات النتروجين غير المتجانسة ـ وقد تعرضنا لها فعلاً ككواشف ـ وسوف نبحث هنا بعضاً منها باختصار.

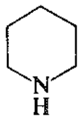
يمكن أن تكون هذه الأمينات غير المتجانسة مشبعة أو غير مشبعة، أليفاتية أو عطرية؛ وقد يتقاسم النتروجين، الحلقة مع نتروجين آخر أو مع ذرة غير متجانسة من نوع آخر ـ كالأكسجين أو الكبريت على سبيل المثال:

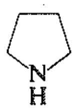
البريميدين


البيريدين

البيرول


البورين


البيبريدين


البيروليدين

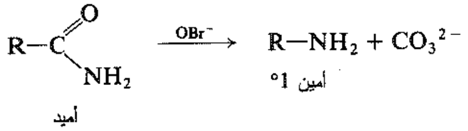
والأمر المهم لنا هو أن نتأكد، عند هذا الحد، أن النتروجين سواء كان جزءاً من الحلقة أو لم يكن، يبقى نتروجيناً. وتبقى الأساسية أهم صفاته، وإن هذه الأساسية، كما سنرى في الفصل التالي، هي الصفة التي تحدد السلوك الكيميائي للأمينات.

وقد سمعنا جميعاً عن الأسس التي يكوّن تتاليها على طول جزيء الـ DNA الرمز الوراثي. فهذه الأسس هي أسس حلقية غير متجانسة وتأتي أساسيتها من النتروجين.

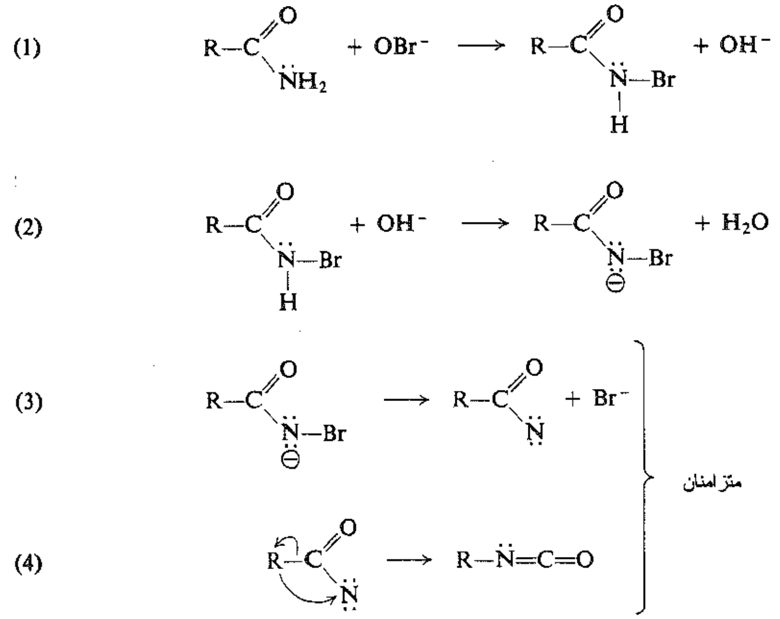
15.22 إعادة ترتيب هوفمان. الهجرة إلى النتروجين المعوز إلكترونياً

Hofmann rearrangement. Migration to electron–deficient nitrogen

دعونا نعود إلى تفاعل تعرضنا له سابقاً بوصفه طريقة من طرق اصطنـاع الأمينـات: تـدرك هوفمـان فـي الأميـدات. فمهما كانت آلية التفاعل، فإنه من الواضح أن إعادة ترتيب قد حدثت، فالزمرة المرتبطـة إلـى الكربـون الكربونيلـي فـي الأميد أصبحت مرتبطة إلى النتروجين في المنتج.



يعتقد أن التفاعل يسير وفق الخطوات التالية:



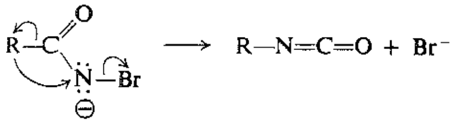
(5) $R{-}\ddot{N}{=}C{=}O + 2OH^- \xrightarrow{H_2O} R{-}\ddot{N}H_2 + CO_3^{2-}$

الخطوة (1) هي هلجنة الأميد. وهذا التفاعل معروف حيث يمكن عـزل N-هـالو الأميـد إذا لـم يكـن هنـاك أسـاس موجود. وعلاوة على ذلك، إذا عزل N-هالو الأميد بهذه الطريقة ثم عولج بأساس فإنه يتحول إلى أمين.

الخطوة (2) هي استخلاص أيـون الهيدروجيـن بوسـاطة أيـون الهيدروكسيد، ولاسـيما أن وجـود البـروم السـاحب للإلكترونات يزيد حموضة الأميد. وقد عزلت فعلاً أملاح غير مستقرة في بعض من هذه التفاعلات.

الخطوة (3) تتضمن انفصال أيون الهاليد، يترك وراءه ذرة نتروجين معوزة إلكترونياً.

وتحدث إعادة الترتيب الفعلية في الخطوة (4). ويعتقد، عموماً، أن الخطوتين (3) و (4) تكونان متزامنتين، ويسـاعد ارتباط R إلى النتروجين في دفع أيون الهاليد خارجاً.



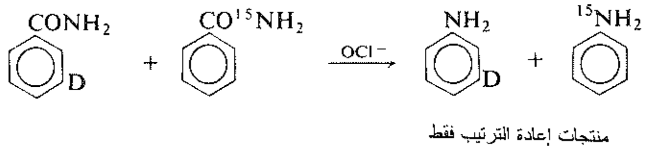
الخطوة (5) هي حلهمة الإيزوسيانات (R–N=C=O) لتشكيل الأمين وأيون الكربونات. وهذا التفاعل معروف للأيزوسيانات. وإذا ما أجري تدرك هوفمان بغياب الماء فإنه يمكن عزل الإيزوسيانات.

تتضمن إعادة ترتيب هوفمان انزياحاً –2،1، كما في إعادة ترتيب الكاربوكاتيونات التي تعرضنا لها سابقاً (الفقرة 22.5). ففي إعادة ترتيب الكاربوكاتيونات تهاجر زمرة مع إلكتروناتها إلى الكربون المعوز إلكترونياً؛ وتهاجر الزمرة في التفاعل الحالي مع إلكتروناتها إلى النتروجين المعوز إلكترونياً حيث يحتمل أن يفقد إلكترونات أكثر – إلى أيون البروميد - أثناء حدوث الهجرة.

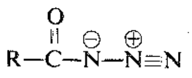
ويأتي الدعم القوي للآلية التي أوجزت من حقيقة أن العديد من المركبات المتوسطة المقترحة قد عزلت وتبين أن هذه المركبات المتوسطة تعطي منتجات تدرك هوفمان. كما تدعم هذه الآلية من حقيقة أن الآليات المشابهة تعد مرضية للمشاهدات في عدد كبير من إعادات الترتيب ذات العلاقة. وعلاوة على ذلك، تلائم خطوة إعادة الترتيب الفعلية الطراز الواسع من الانزياحات –2،1 إلى الذرات المعوزة إلكترونياً.

إضافة إلى الشواهد المشيرة إلى ماهية الخطوات المختلفة في تدرك هوفمان، ثمة شاهد آخر يعطينا فكرة صحيحة عن كيفية حدوث خطوة إعادة الترتيب. وسوف نهتم بهذه الشواهد ليس فقط من أجل ماتعطينا من معلومات عن تدرك هوفمان بل لأنها سوف تعطينا فكرة عما نستطيع فعله في دراسة إعادات الترتيب من أنواع عديدة.

مسألة 8.22 إن تدرك هوفمان لمزيج من ميتا ديتريو البنزأميد والبنزاميد–N^{15}، يعطي ميتا ديتيريو الأنيلين والأنيلين–N^{15} فقط. ماذا يبين هذا الأمر فيما يتعلق بطبيعة خطوة الهجرة؟



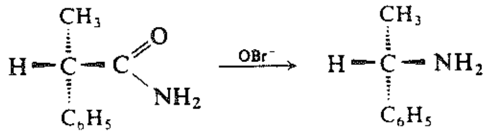
مسألة 9.22 إن تفاعل كلوريدات الحمض مع أزيد الصوديوم، NaN_3 ، يعطي أسيلات الأزيد، $RCON_3$. وعندما تسخن تخضع هذه الأسيلات إلى إعادة ترتيب كورتيوس وتحول إلى أمينات، RNH_2، أو تتحول، في مذيب غير هيدروكسيلي، إلى إيزوسيانات، RNCO. اقترح آلية من أجل إعادة الترتيب، مستخدماً البنية التالية من أجل الأزيد. (تلميح: اكتب معادلات موزونة).



16.22 إعادة ترتيب هوفمان. الكيمياء الفراغية في الزمرة المهاجرة

Hofmann rearrangement. Stereochemistry at the migrating group

عندما يخضع α–فنيل بروبيوناميد الفعال ضوئياً إلى تدرك هوفمان فإنه يحصل على α–فنيل إتيل الأمين له التشكيل نفسه وله، عموماً، النقاوة الضوئية نفسها:



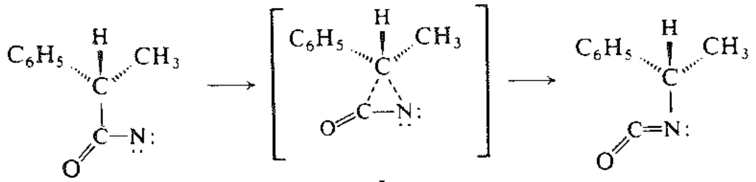
(+)-α-Phenylpropionamide (−)-α-Phenylethylamine

Retention of configuration

وتحدث إعادة الترتيب بانحفاظ تام للتشكيل حول المركز الكيرالي للزمرة المهاجرة.

تدلنا هذه النتائج على شيئين. أولاً يأخذ النتروجين الموضع النسبي نفسه، على الكربون الكيرالي، الذي كان يشغله الكربون الكربونيلي. ثانياً، لا يغادر الكربون الكيرالي بعيداً عن الكربون الكربونيلي قبل أن يبدأ بربط نفسه إلى النتروجين. فإذا أصبحت الزمرة حرة، فعلاً، في أثناء هجرتها فإننا نتوقع فقداً ملموساً للتشكيل ومن ثم منتجاً راسيمياً جزئياً.

ويمكننا تصوير هجرة الزمرة عند انتقالها من الكربون إلى النتروجين عبر حالة انتقالية، I، يكون الكربون فيها خماسي التكافؤ:

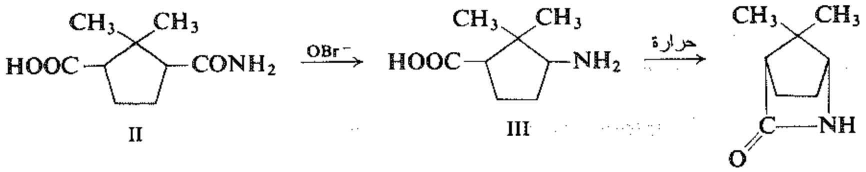


I

تخطو الزمرة المهاجرة من ذرة إلى ذرة؛ ولا تقفز.

وثمة شواهد كثيرة تجعلنا نقترح أن الكيمياء الضوئية لكل الانزياحات -1,2 تمتلك هذه الملامح العامة: انحفاظ تام للتشكيل في الزمرة المهاجرة.

مسألة 10.22 منذ عدة سنوات درس تدرك هوفمان في α-فنيل البربيوناميد وكانت المشاهدات كالتالي: عندما عولج مشتق حلقي البنتان II، الذي تكون فيه الزمرتان COOH- و$CONH_2$- في وضع مقرون (*cis*) بالنسبة لبعضهما بهيبوبروميت، حصل على المركب III؛ والمركب III يتحول بالحرارة إلى الأميد IV (المسمى لاكتام). ما هي النواحي التي تبينها هذه النتائج عن آلية إعادة الترتيب؟ (استخدم النماذج).

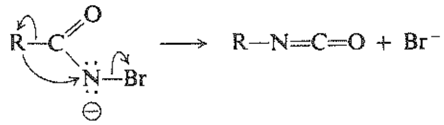


II III IV

17.22 إعادة ترتيب هوفمان. توقيت الخطوات

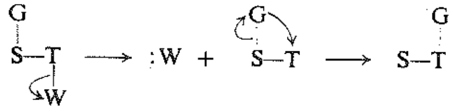
Hofmann rearrangement. Timing of the steps

لقد قلنا أنه يعتقد أن الخطوتين (3) و(4) تكونان متزامنتين، أي أن فقدان البروميد والهجرة تحدثان في الخطوة نفسها:

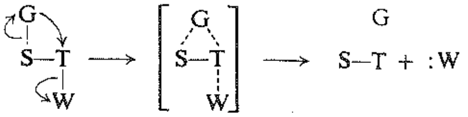


إن أحد الأسباب هذا الاعتقاد هو، ببساطة، الصعوبة المتوقعة في تشكيل مركبات متوسطة غير مستقرة إلى درجة كبيرة فيها عنصر الكتروسلبي مثل النتروجين يمتلك فقط سداسية من الإلكترونات. فمثل هذا الجسيم يكون حتى أقل استقراراً من الكاربوكاتيونات الأولية، التي تعرف أنها لا تتشكل إلا نادراً. وثمة سبب آخر هو تأثير البنية في التفاعلية. دعونا نتفحص هذا السبب الثاني.

دعونا، كخلفية، ننظر إلى عملية إعادة الترتيب عن قرب أكثر، فالذرة المعوزة الكترونياً تتولد عموماً، إلى حد بعيد، بخروج الزمرة المغادرة التي تأخذ معها الإلكترونات الرابطية. وتكون الزمرة المهاجرة، طبعاً، نوكليوفيلاً، ولذلك تعد إعادة الترتيب من هذا الصنف استبدالاً نوكليوفيلياً داخل جزيئي. وكما رأينا سابقاً يمكن أن يكون الاستبدال النوكليوفيلي على نوعين، S_N2 و S_N1. وتوجد الاحتمالات نفسها تماماً من أجل إعادة الترتيب التي تشبه، كما شرحناها، حتى الآن S_N1، حيث تنتظر الزمرة المهاجرة خروج الزمرة المغادرة قبل أن تتحرك. ولكنها يمكن أن تشبه S_N2 حيث تساعد الزمرة المجاورة في دفع الزمرة المغادرة خارجاً، في تفاعل من خطوة واحدة. وتكون مسألة توقيت كسر رابطة وتشكل رابطة ـ كما هي في جميع التفاعلات ـ عظيمة الأهمية في دراسة إعادات الترتيب.



هجرة تشبه S_N1



هجرة تشبه S_N2

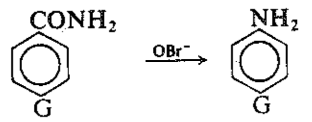
G = زمرة مهاجرة

S = مصدر الهجرة

T = نهاية الهجرة

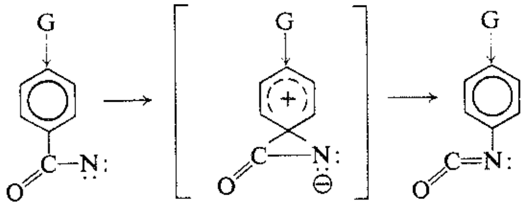
عندما تساعد الزمرة المهاجرة في طرد الزمرة المغادرة يقال أنها تقدم مساعدة جوارية anchimeric assistance (في اليونانية: anchi+meros تعني الأجزاء المجاورة).

نعود الآن، إلى تدرك هوفمان، فعندما تكون الزمرة المغادرة أريلاً فإن سرعة التدرك تزداد بوجود المتبادلات المانحة للإلكترونات في الحلقة العطرية؛ لذا فإن البنزاميدات المستبدلة تبدي الترتيب التالي من التفاعلية:



$$G:\ -OCH_3 > -CH_3 > -H > -Cl > -NO_2$$

والآن كيف يسرع المنح الإلكتروني تدرك هوفمان؟ يمكن لطريقة واحدة أن تؤثر على معدل الهجرة. فهجرة الزمرة الألكيلية ينبغي أن تتضمن حالة انتقالية، تحتوي على كربون خماسي التكافؤ، مثل I في المقطع السابق. وهجرة الزمرة الأريلية، من ناحية أخرى، تحدث عبر بنية تشبه V. وهذه البنية مشهورة؛ من وجهة نظر زمرة الأريل المغادرة. تكون إعادة الترتيب، ببساطة، استبدالاً عطرياً الكتروفيلياً. حيث تقوم الذرة المعوزة إلكترونياً ـ النتروجين في هذه الحالة ـ مقام الكاشف المهاجم. ويوجد دليل، في بعض إعادات الترتيب على الأقل، على أن البنى التي تشبه V تكون مركبات متوسطة فعلية، كما في النوع العادي من الاستبدال العطري الإلكتروفيلي (الفقرة 14.15). تبعثر الزمرة المانحة للألكترونات الشحنة المتشكلة في الحلقة العطرية وتسرع بالتالي تشكل V.



V

فإذا نظرنا إلى الأمر بهذه الطريقة فإن المتبادلات تؤثر في سرعة إعادة ترتيب ــ الاستعداد للهجرة ــ زمرة الأريل بالطريقة نفسها تماماً التي تؤثر بها في سرعة النترتة أو الهلجنة أو السلفنة العطرية. (على أي حال، وفي بعض الحالات، قد تفوق التأثيرات التهايؤية في أهميتها هذه التأثيرات الإلكترونية).

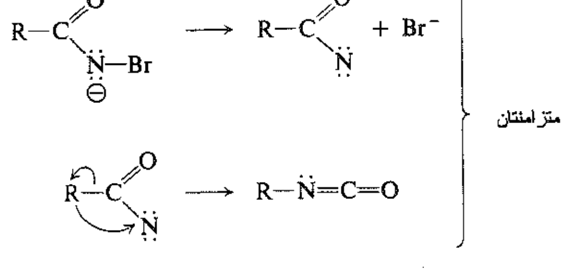
وثمة طريق أخرى يمكن بها أن يسرع التفاعل بالمنح الإلكتروني:وذلك بتسريع تشكل الأنواع المعوزة إلكترونياً في المعادلة (3). لكن التأثير الملاحظ يكون قوياً وأكثر تناغماً مع تطور الشحنة الموجبة، في الحلقة نفسها، أثناء إعادة الترتيب.

وينبغي أن نوضح ما هو السؤال الآن. ليس الأمر هل تهاجر بعض الزمر أسرع من الأخرى ـ فثمة قليل من الشك في ذلك ـ لكن الأمر هو هل تؤثر سرعة إعادة الترتيب في السرعة الكلية ـ السرعة المقاسة ـ لتدرك هوفمان.

ويكون من المحتمل أن تسرع المتبادلات المانحة للإلكترونات تدرك هوفمان وذلك بتسريعها إعادة الترتيب. والآن ما هي الشروط التي يحدث فيها هذا الأمر. لنأخذ الخطوتين (3) و(4)، حيث يمكن أن يكون فقدان أيون البروميد (3) سريعاً وعكوساً، يليه إعادة ترتيب بطيئة (4). فإعادة الترتيب، إذاً، هي المحددة للسرعة ولكن في تلك الحالة يبقى شيء غير ملائم.

(3)

(4)



يكون عكس (3) اتحاداً بين الجسيم ArCON وأيون البروميد؛ فإذا كان الأمر كذلك فإنه ينبغي حدوث اتحاد بين ArCON والمذيب، الذي هو الماء ـ الأكثر وفرة ونيوكلوفيلية ـ وتشكيل حمض الهيدروكساميك ArCONHOH. لكن حموض الهيدروكساميك لا تتشكل في تدرك هوفمان.

إذا كان ArCON مركبات متوسطة فعلاً، فإنه سوف يخضع لإعادة ترتيب، بالسرعة التي يتشكل بها؛ أي أن (4) سوف تكون سريعة مقارنة بـ (3). ولكن في تلك الحالة ستكون السرعة الكلية مستقلة عن سرعة إعادة الترتيب وهذا مخالف للحقيقة.

نبقى مع الآلية المتناغمة (3 و 4). فارتباط الزمرة المهاجرة يساعد على دفع أيون البروميد، وتكون السرعة الكلية متعلقة بسرعة إعادة الترتيب. وبما أن حجم المساعدة الجوارية يختلف فإن سرعة التفاعل الملاحظة سوف تختلف أيضاً.

تكون إعادة الترتيب عند الزمرة المهاجرة معادلة لاستبدال الكتروفيلي. ولكن عند النتروجين المعوز إلكترونياً تكون إعادة الترتيب معادلة لاستبدال نوكليوفيلي: الزمرة المهاجرة (مع إلكتروناتها) تكون نوكليوفيلياً، وأيون البروميد زمرة مغادرة. ويتوافق التعاقب (3) و(4) مع الآلية S_N2. ويكون تعلق السرعة الكلية بطبيعة النوكليوفيل منسجماً مع الآلية الشبيهة بالآلية S_N1.

مسائل

1. اكتب بنى وأسماء وصنف إلى أولي وثانوي وثالثي:
   (أ) أمينات الثمانية المتماكبة ذات الصيغة $C_4H_{11}N$.
   (ب) الأمينات الخمسة المتماكبة ذات الصيغة C_7H_9N والتي تحتوي على حلقة بنزينية.

2. أعط الصيغ البنيوية للمركبات التالية:
   (أ) ثانوي بوتيل الأمين
   (ب) أورتو التولويدين
   (جـ) كلوريد الأنيلينيوم
   (د) ثنائي إتيل الأمين
   (هـ) حمض بارا أمينو البنزويك
   (و) بنزيل الأمين
   (ز) بنزوات إيزوبروبيل الأمونيوم
   (ح) N,N–ثنائي متيل الأنيلين
   (ط) 2–أمينو الإيتانول
   (ي) β–فنيل إتيل الأمين
   (ك) N,N–ثنائي متيل أمينو حلقي الهكسان
   (ل) ثنائي فنيل الأمين
   (م) 4,2–ثنائي متيل الأنيلين
   (ن) يوديد رباعي نظامي بوتيل الأمونيوم

3. بين كيف يمكن تحضير نظامي بروبيل الأمين من كل مما يلي:
   (أ) بروميد نظامي البروبيل
   (ب) الكحول نظامي البروبيلي
   (جـ) البربيون الدهيد
   (د) 1–نتروالبروبان
   (هـ) البربيونتريل
   (و) نظامي البوتيراميد
   (ز) كحول نظامي البوتيل
   (ح) الكحول الإيتيلي

أي من هذه الطرائق يمكن تطبيقها لتحضير الأنيلين؟ ولتحضير بنزيل الأمين؟

4. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين أو التولوين أو الكحولات التي تحتوي على أربع ذرات كربونية أو أقل مستخدماً أي كواشف غير عضوية ضرورية.

(أ) إيزوبروبيل الأمين

(ب) نظامي بنتيل الأمين

(جـ) بارا التولويدين

(د) إتيل إيزوبروبيل الأمين

(هـ) α–فنيل إتيل الأمين

(و) β–فنيل إتيل الأمين

(ز) ميتا كلورو الأنيلين

(ح) حمض بارا أمينو البنزويك

(ط) 3–أمينو الهبتان

(ي) N–إتيل الأنيلين

(ك) 4,2–ثنائي نترو الأنيلين

(ل) مستحضر بنزيدرين (2–أمينو–1– فنيل البروبان)

(م) بارا نترو بنزيل الأمين

(ن) 2–أمينو–1–فنيل الإيتانول

5. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن من حمض البالميتيك $n\text{–}C_{15}N_{31}COOH$ للمركبات التالية:

(أ) $n\text{–}C_{16}H_{33}NH_2$

(ب) $n\text{–}C_{17}H_{35}NH_2$

(جـ) $n\text{–}C_{15}H_{31}NH_2$

(د) $n\text{–}C_{15}H_{31}CH(NH_2)\text{–}n\text{–}C_{16}H_{33}$

6. أعط على أساس الاصطناعين التاليين بنيتي البوتريسِّين والكادافيرين الذين وجدا في اللحم الفاسد:

(أ) بروميد الإيتيلين $\xrightarrow{KCN}$ $C_4H_4N_2$ $\xrightarrow{Na,\ C_2H_5OH}$ بوتريسين $(C_4H_{12}N_2)$

(ب) $Br(CH_2)_5Br \xrightarrow{NH_3}$ كادافيرين $(C_5H_{14}N_2)$

7. إحدى المواد اللازمة لاصطناع النايلون –6،6 هي سداسي الميتيلين ثنائي الأمين $NH_2(CH_2)_6NH_2$. ويصطنع معظم هذا الأمين بعملية تبدأ بإضافة الكلور إلى 1،3–البوتاديئن. ما هي، باعتقادك، الخطوات المتعاقبة في هذه العملية؟

8. أوجز جميع خطوات الاصطناع الممكن لـ β–آلانين (حمض أمينو β–أمينو البروبيونيك) من أنهيدريد السوكسينيك.

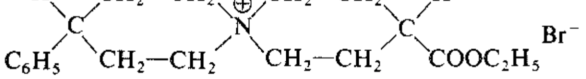
9. باستخدام النماذج ومن ثم رسم الصيغ، بين الأشكال المتماكبة الفراغية التي يمكن أن يوجد بها كل من المركبات التالية:

(أ) α–فنيل إتيل الأمين

(ب) N–إتيل–N–متيل الأنيلين

(جـ) بروميد إتيل متيل فنيل نظامي بروبيل الأمونيوم

(د)



(هـ) أوكسيد إتيل متيل فنيل الأمين $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)N\text{–}O$

10. يعرف مماكبان هندسيان لبنزألدوكسيم، $C_6H_5CH{=}NOH$. (أ) اكتب بنيتي هذين المماكبين مبيناً هندسة الجزيئين. (ب) بين كيف تستنتج هذه الهندسة من تشكيليهما الإلكترونين. (جـ) هل تتنبأ بوجود تماكب هندسي

لأوكسـيم البـنزفينون؛ $(C_6H_5)_2C{=}NOH$؟ ولأوكسـيم الأسـيتوفينون، $C_6H_5C(CH_3){=}NOH$ وآزو البـنزين، $C_6H_5N{=}NC_6H_5$؟

11. (أ) أعط الصيغ البنيوية للمركبات من A حتى D.

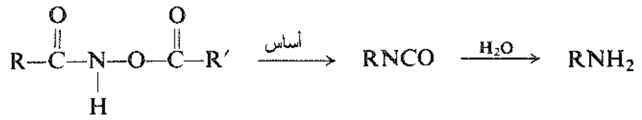
$$\text{الفتالإيميد} + KOH \ (\text{الكحولي}) \ (\text{الفقرة } 14.20) \longrightarrow A(C_8H_4O_2NK)$$

$$A + CH_3CH_2CH_2Br \text{، حرارة} \longrightarrow B(C_{11}H_{13}O_2N)$$

$$B + H_2O, OH^- \text{، حرارة} \longrightarrow C(C_3H_9N) + D$$

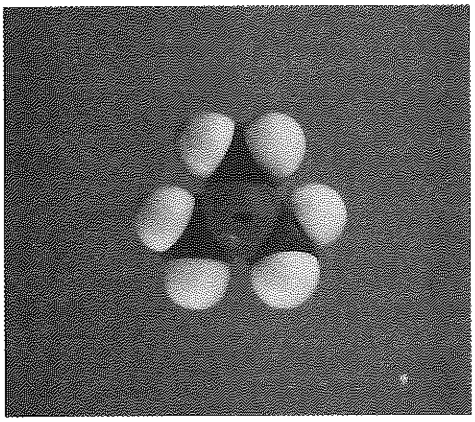
(ب) يوضح هذا التعاقب اصطناع غابرييل. ما نوع المركبات التي يعطيها؟ ما هي الميزة الخاصة التي يمتاز بها عن الطرائق الأخرى لإنتاج هذه المركبات؟ على أية صفة خاصة للفتالإيميد يعتمد هذا الاصطناع؟

12. تخضع المشتقات الأسيلية لحموض الهيدروكساميك، بوجود أساس، إلى **إعادة ترتيب لوسّن** وتعطي الإيزوسيانات والأمينات.



(أ) اكتب آلية مفصلة لإعادة الترتيب.

(ب) ادرس سلسلة من المركبات يكون R و 'R فيها زمراً فنيلية مستبدلة ميتا وبارا مبيناً أن التفاعل يتسرع بالمتبادلات المانحة للإلكترونات في R وبالمتبادلات الساحبة للإلكترونات في 'R. كيف تفسر هذه التأثيرات؟



23

Amines II. Reactions

الأمينات II. تفاعلاتها

1.23 تفاعلات الأمينات Reactions

تحتوي الأصناف الثلاثة من الأمينات، مثل الأمونيا، على نتروجين يمتلك زوجين من الالكترونات غير مشترك بهما؛ ونتيجة لذلك تشبه الأمينات الأمونيا كثيراً في خواصها الكيميائية (الشكل 1.23)، ويشكل ميل النتروجين إلى مشاركة هذين الزوجين من الالكترونات أصل السلوك الكيميائي للأمينات: أساسيتها وفعلها كنوكليوفيلات ــ في كلا الاستبدالين الأسيلي والأليفاتي ـ والتفاعلية العالية غير المألوفة للحلقات العطرية الحاملة زمر أمينو أو أمينو مستبدل.

ويمكن أن يختلف المنتج المتشكل فعلاً، مع كواشف معينة، حسب صنف الأمين. ومنذ الآن سوف نجد أن التفاعل يأخذ المسار الأساسي نفسه في البدء، أما ما يحدث في النهاية فيعتمد، بالضبط، على عدد الهيدروجينات التي يحملها النتروجين، أي على صنف الأمين.

تفاعلات الأمينات

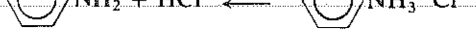
1. الأساسية. تكوُّن الأملاح. نوقشت في الفقرات 5.22 و 2.23 - 4.23.

$$RNH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+$$

$$R_2NH + H^+ \rightleftharpoons R_2NH_2^+$$

$$R_3N + H^+ \rightleftharpoons R_3NH^+$$

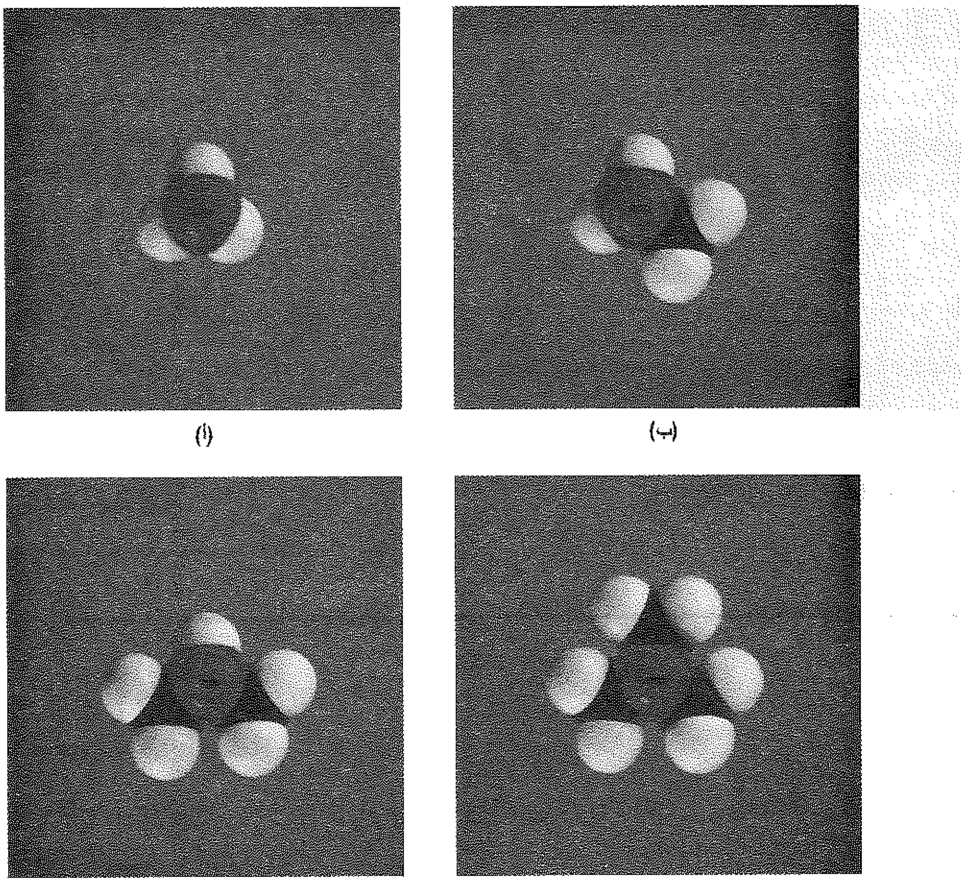
أمثلة:



الانيلين — كلوريد الانيلينيوم (هيدروكلوريد الأنيلين)

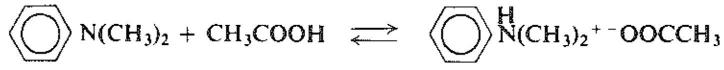
$$(CH_3)_2NH + HNO_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+NO_3^-$$

ثنائي متيل الأمين — نترات ثنائي متيل الأمونيوم



(أ) (ب) (جـ) (د)

الشكل 1.23 : البنية الجزيئية والتفاعلية الكيميائية. نماذج: (أ) الأمونيا، NH_3؛ (ب) متيل الأمين CH_3NH_2؛ (جـ) ثنائي متيل الأمين $(CH_3)_2NH$؛ (د) ثلاثي متيل الأمين $(CH_3)_3N$. يعتمد السلوك الكيميائي للأمينات على ميل النتروجين إلى مشاركة زوجين من الالكترونات غير المشترك بهما، المواجهين لنا في كل نموذج.



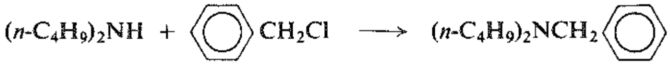
N،N-ثنائي متيل الأنيلين — أسيتات N،N-ثنائي متيل الأنيلينيوم

2. الألكلة. نوقشت في الفقرتين 13.22 و 5.23.

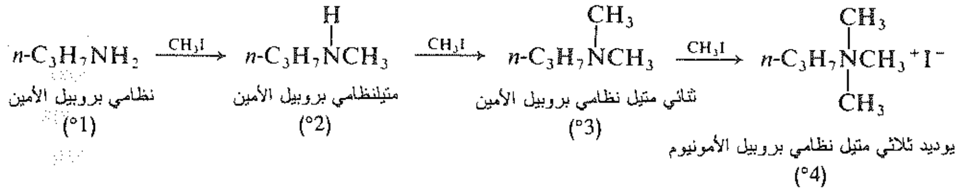
$$RNH_2 \xrightarrow{RX} R_2NH \xrightarrow{RX} R_3N \xrightarrow{RX} R_4N^+X^-$$

$$ArNH_2 \xrightarrow{RX} ArNHR \xrightarrow{RX} ArNR_2 \xrightarrow{RX} ArNR_3{}^+X^-$$

أمثلة:



ثنائي نظامي بوتيل الأمين (2°) — كلوريد البنزيل — بنزيل ثنائي (نظامي بوتيل الأمين) (3°)



3. التحول إلى أميدات. نوقش في الفقرة 7.23.

أولي RNH_2

- $\xrightarrow{R'COCl}$ $R'CO{-}NHR$ أميد مستبدل -N
- $\xrightarrow{ArSO_2Cl}$ $ArSO_2{-}NHR$ سلفون أميد مستبدل -N

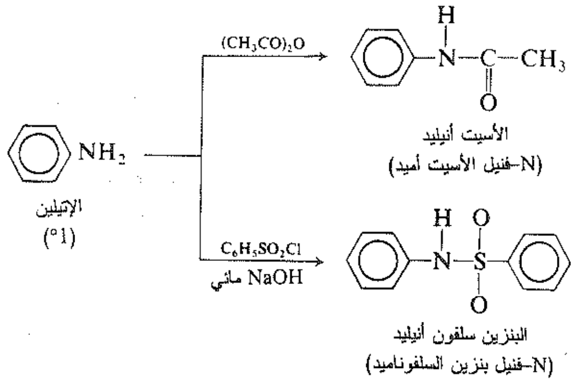
ثانوي R_2NH

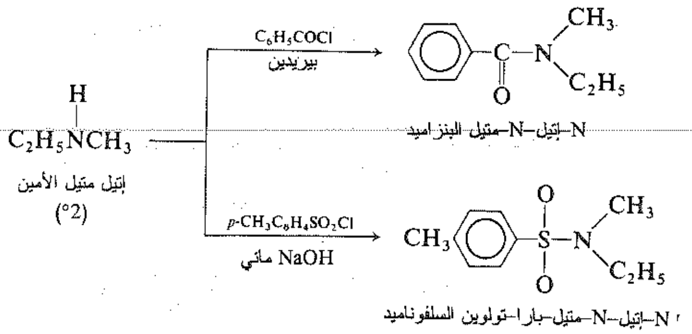
- $\xrightarrow{R'COCl}$ $R'CO{-}NR_2$ أميد ثنائي الاستبدال -N،N
- $\xrightarrow{ArSO_2Cl}$ $ArSO_2{-}NR_2$ سلفون أميد مستبدل -N،N

ثالثي R_3N

- $\xrightarrow{R'COCl}$ لا يحدث تفاعل
- $\xrightarrow{ArSO_2Cl}$ لا يحدث تفاعل تحت شروط اختبار هينزبيرغ (انظر الفقرة 19.23)

أمثلة:



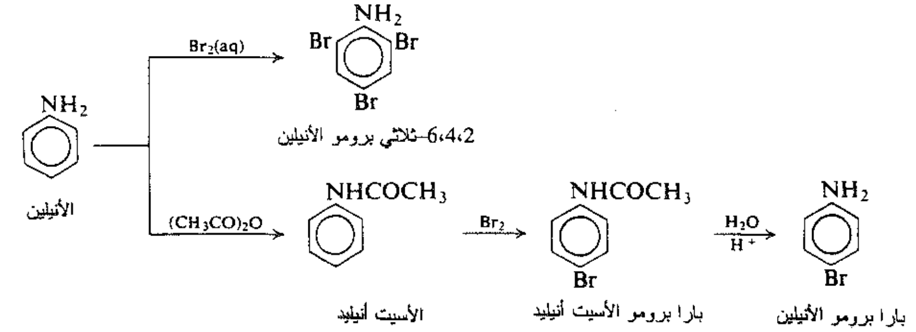


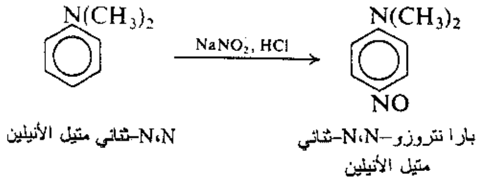
4. الاستبدال في حلقة الأمينات العطرية. نوقش في الفقرات 8.23 و 11.23 و 18.23.

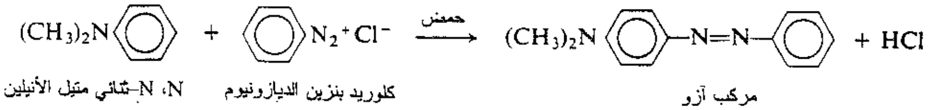
$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ ← تنشط بقوة وتوجه إلى الأورتو والبارا في الاستبدال العطري الالكتروفيلي

$-NHCOR$ ← زمرة منشطة أقل قوة من $-NH_2$

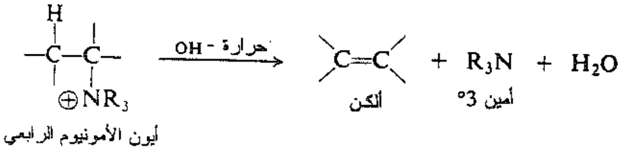
أمثلة:







5. حذف هوفمان من أملاح الأمونيوم الرابعية. نوقش في الفقرتين 5.23 و 6.23.

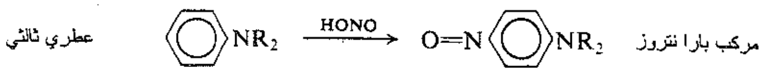


6. التفاعل مع حمض النتروزو. نوقش في الفقرتين 11.23 و 12.23.

عطري أولي $ArNH_2 \xrightarrow{HONO} Ar{-}N{\equiv}N^+$ ملح ديازونيوم

اليفاتي أولي $RNH_2 \xrightarrow{HONO} [R{-}N{\equiv}N^+] \xrightarrow{H_2O} N_2 +$ مزيج من الكحولات والألكنات

اليفاتي أو عطري ثانوي $ArNHR$ or $R_2NH \xrightarrow{HONO} Ar{-}N(R){-}N{=}O$ or $R_2N{-}N{=}O$ N-نتروز أمين



2.23 أساسية الأمينات. ثابت الأساسية Basicity of amines. Basicity constant

الأمينات، مثل الأمونيا، تتحول إلى أملاحها بالحموض المعدنية المائية وتتحرر من أملاحها بالهيدروكسيدات المائية. وهي، لذلك، أكثر أساسية من الماء وأقل أساسية من أيون الهيدروكسيد:

$$RNH_2 + H_3O^+ \longrightarrow RNH_3^+ + H_2O$$

أساس أقوى ... أساس أضعف

$$RNH_3^+ + OH^- \longrightarrow RNH_2 + H_2O$$

أساس أقوى ... أساس أضعف

لقد وجدنا من الملائم مقارنة حموضة الحموض الكربوكسيلية بمدى إعطائها أيون الهيدروجين إلى الماء؛ وجمعنا ثابت التوازن لهذا التفاعل مع $[H_2O]$ للحصول على ثابت الحموضة، K_a. ويكون من الملائم بالطريقة نفسها مقارنة أساسية الأمينات بمدى تقبُّل أيون الهيدروجين من الماء، نجمع ثابت التوازن لهذا التفاعل مع $[H_2O]$ للحصول على ثابت الأساسية K_b.

$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-$$

$$K_b = K_{\text{توازن}}[H_2O] = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$

إن كل أمين يمتلك K_b المميز له؛ وكلما كان K_b أكبر كانت الأساسية أقوى.

وينبغي ألا نغفل عن رؤية حقيقة أن الأساسية المسؤولة في المحلول المائي للأمين (أو الأمونيا، في تلك الحالة) هي الأمين نفسه وليس أيون الهيدروكسيد. وليس قياس $[OH^-]$ ببساطة، إلا طريقاً ملائمة لمقارنة الأساسية.

نرى في الجدول 1.22 أن الأمينات الأليفاتية من جميع الأصناف الثلاثة تمتلك قيم K_b تتراوح ما بين 10^{-3} و 10^{-4} (0.001 إلى 0.0001)؛ فهي بذلك تكون أسساً أقوى قليلاً من الأمونيا ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$). وتكون الأمينات العطرية، من ناحية أخرى، أسساً أضعف ضعفاً ملموساً من الأمونيا، وتمتلك قيماً K_b من مرتبة 10^{-9} أو أقل. وتمتلك المتبادلات الموجودة في الحلقة تأثيراً ملحوظاً في أساسية الأمينات العطرية، فأساسية نتروالأنيلين، على سبيل المثال، تكون فقط 1/4000 من أساسية الأنيلين (الجدول 1.23).

الجدول 1.23 : ثوابت أساسية الأنيلينات المستبدلة

K_b الأنيلين $= 4.2 \times 10^{-10}$

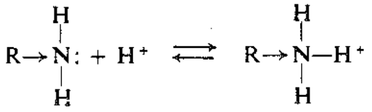
	K_b		K_b		K_b
p–NH_2	140×10^{-10}	m–NH_2	10×10^{-10}	o–NH_2	3×10^{-10}
p–OCH_3	20×10^{-10}	m–OCH_3	2×10^{-10}	o–OCH_3	3×10^{-10}
p–CH_3	12×10^{-10}	m–CH_3	5×10^{-10}	o–CH_3	2.6×10^{-10}
p–Cl	12×10^{-10}	m–Cl	0.3×10^{-10}	o–Cl	0.05×10^{-10}
p–NO_2	0.001×10^{-10}	m–NO_2	0.029×10^{-10}	o–NO_2	0.00006×10^{-10}

3.23 البنية والأساسية Structure and basicity

دعونا ننظر كيف ترتبط أساسية الأمينات ببنيتها. وسوف نعالج الأساسية، بالضبط، كما عالجنا الحموضة؛ وسنقارن استقرار الأمينات مع استقرار أيوناتها؛ فكلما كان الأيون المتعلق بالأمين المتشكل منه أكثر استقراراً كانت أساسية الأمين أكبر.

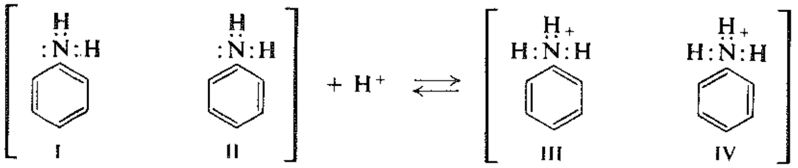
أولا، تكون الأمينات أكثر أساسية من الكحولات والإتيرات والإسترات... إلخ، للسبب نفسه الذي يجعل الأمونيا أكثر أساسية من الماء: فالنتروجين أقل كهرسلبية من الأوكسجين ويستطيع أن يستوعب، بشكل أفضل، الشحنة الموجبة للأيون.

تكون الأمينات الأليفاتية أكثر أساسية من الأمونيا لأن الزمر الألكيلية المانحة للالكترونات تميل إلى تشتيت الشحنة الموجبة لأيون الأمونيوم المستبدل وبالتالي جعله مستقراً بطريقة لا تكون ممكنة في أيون الأمونيوم غير المستبدل. ولذلك فإن أيون الأمونيوم يكون مستقراً بالمنح الالكتروني بالطريقة نفسها التي يصبح فيها الكربوكاتيون مستقراً (الفقرة 20.5). ويمكن، من وجهة نظر أخرى، أن نفكر في أن الزمرة الألكيلية تدفع الالكترونات نحو النتروجين، وتجعل الزوجين الرابعيين أكثر جاهزية للتشارك مع حمض ما. (وتعزى الفروق في الأساسية بين الأمينات الأليفاتية الأولية والثانوية والثالثية إلى اتحاد العوامل القطبية والتذوّب).



كيف نستطيع تفسير حقيقة أن الأمينات العطرية أسس أضعف من الأمونيا؟ دعونا نقارن بنيتي الأنيلين وأيون الأنيلينيوم مع بنيتي الأمونيا وأيون الأمونيوم. نرى أن كلاً من الأمونيا وأيون الأمونيوم ممثل تمثيلاً مرضياً ببنية وحيدة:

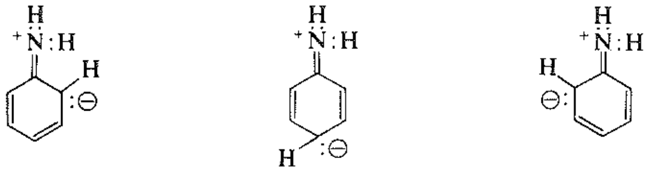
يحتوي الأنيلين وأيون الأنيلينيوم على حلقة بنزينية لذلك فهما هجين لبُنى كيكوليه I و II، III و IV. يجعل هذا الطنين كلا الأمين والأيون مستقرين إلى الحد نفسه.



فهو يخفض محتوى طاقة كل منهما بالمقدار نفسه من الكيلوحريرات للمول، ومن ثم لا يؤثـر الفـرق فـي محتـوى طاقتيهما، أي لا تتأثر ΔG التأين. وإذا لم يكن ثمة عوامـل أخـرى موجـودة فإننـا قـد نتوقـع أن تكـون أساسـية الأنيليـن تقارب أساسية الأمونيا نفسها.

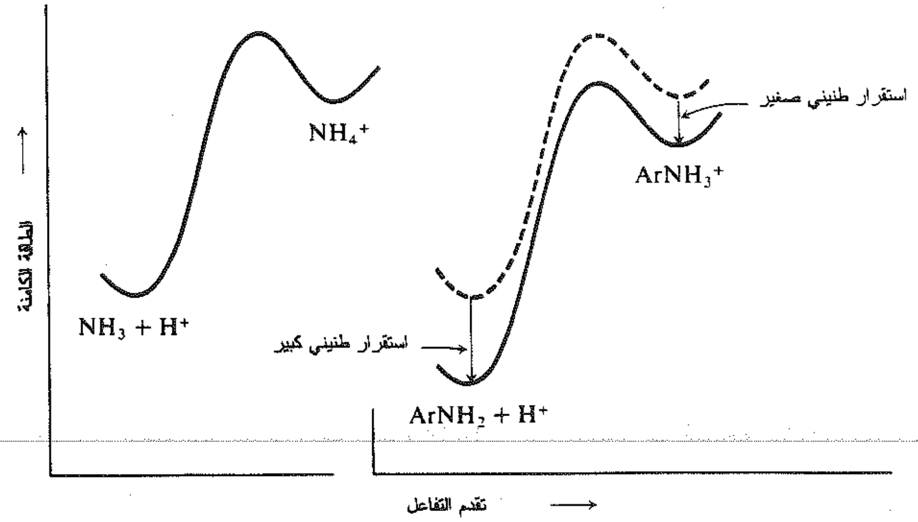
وعلى أي حال، توجـد بُنـى إضافيـة ينبغـي أخذهـا بالحسـبان. فلتفسـير التـأثير المنشـط القـوي لـلزمرة NH_2– فـي الاستبدال العطري الالكتروفيلي (الفقرة 18.15) رأينا أن الكربوكاتيون المتوسط يكون مسـتقراً بـالبنى التـي فيهـا رابطـة مزدوجة بين النتروجين والحلقة؛ والإسهام من هذه البنى هو، ببساطة، طريقة للدلالة على ميل النـتروجين إلـى مشـاركة زوجيه الرابعيين من الالكترونات واستقبال شحنة موجبة. فالزمرة NH_2– تميل إلى مشاركة الالكترونات مع الحلقة ليس فقط في الكربوكاتيون، الذي يكون متوسطاً في الاستبدال العطري الالكتروفيلي بل في جزيء الأنيلين نفسه أيضاً.

وعليه فإن الإنيلين ليس هجيناً للبنيتين I و II فقط بل هو هجين للبنى V و VI و VII. ولا نستطيع كتابـة بنـى، فـي حالة أيون الأنيلينيوم، يمكن مقارنتها مع البنى المذكورة.



V VI VII

يؤدي إسهام البنى الثلاث V و VI و VII إلى استقرار الأمين بطريقة لا تكون ممكنة بالنسبة لأيون الأمونيوم؛ لذلك يخفض الطنين محتوى طاقة الأنيلين أكثر مما يخفض محتوى طاقة أيـون الأنيلينيـوم. والتـأثير الإجمـالي يكـون انزيـاح التوازن إلى جهة التأين الأقل، أي التـي تجعـل K_b أصغـر (الشـكل 2.23). انظـر، علـى أي حـال، المناقشـة فـي الفقـرة (11.19).



الشكل 2.23 : البنية الجزيئية وموضع التوازن. يكون الأمين العطري المستقر بالطنين أساساً أضعف من الأمونيا. (وضع الرسمان إلى جانب بعضهما لسهولة المقارنة).

تعزى أساسية الأمينات العطرية المنخفضة، إذاً، إلى حقيقة أن الأمين مستقراً بالطنين إلى حد أكبر من الأيون.

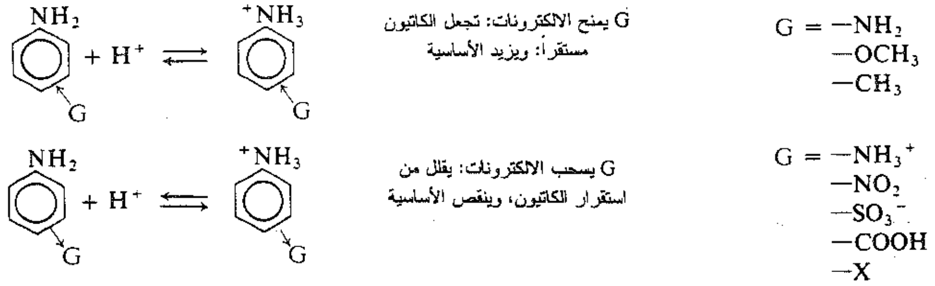
يمكننا، من وجهة نظر أخرى، القول أن الأنيلين أساس أضعف من الأمونيا لأن الزوجين الرابعيين من الالكترونات يكون مشتركاً، جزئياً، مع الحلقة ومن ثم فهو أقل جاهزية للتشارك مع أيون الهيدروجين. وميل الزمرة NH_2– لمنح الالكترونات إلى الحلقة العطرية (عبر الطنين) يجعل الحلقة أكثر تفاعلية تجاه الهجوم الالكتروفيلي؛ وفي الوقت نفسه يجعل هذا الميل الأمين أقل أساسية بالضرورة. وتطبق الأفكار نفسها على الأمينات العطرية الأخرى.

4.23 تأثير المتبادلات في أساسية الأمينات العطرية

Effect of substituents on basicity of aromatic amines

كيف تتأثر أساسية الأمين العطري بالمتبادلات الموجودة في الحلقة؟

نرى في الجدول 1.23 أن المتبادل المانح للالكترونات مثل CH_3– يزيد أساسية الأنيلين وأن المتبادل الساحب للالكترونات مثل X– أو NO_2– يقلل من الأساسية. وهذه التأثيرات مفهومة. فالمنح الالكتروني يؤدي إلى تشتيت شحنة أيون الأنيلينيوم الموجبة وهو لذلك يجعل الأيون مستقراً نسبة إلى الأمين. ويؤدي السحب الالكتروني إلى تقوية شحنة أيون الأنيلينيوم الموجبة وهو لذلك يقلل من استقرار الأيون نسبة إلى الأمين.



نلاحظ أن المتبادلات المقوية للأساسية هي تلك التي تنشط الحلقة العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي؛ وأن المتبادلات المضعفة للأساسية هي تلك التي تخمل الحلقة العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي (انظر الفقرة 5.15). تعتمد الأساسية على موضع التوازن ومن ثم على الاستقرار النسبي للمتفاعلات والمنتجات. وتعتمد التفاعلية في الاستبدال العطري الالكتروفيلي على السرعة وهي لذلك تعتمد على الاستقرار النسبي للمتفاعلات والحالة الانتقالية. ويكون تأثير متبادل معين نفسه في كلتا الحالتين، طالما أن العامل الضابط هي توطين الشحنة الموجبة.

يؤثر متبادل معين في أساسية الأمين وحموضة الحمض الكربوكسيلي بطريقتين متعاكستين (قارن مع الفقرة 14.19). وهذا الأمر متوقع لأن الأساسية تعتمد على قابلية توطين الشحنة الموجبة أما الحموضة فإنها تعتمد على قابلية توطين الشحنة السالبة.

ونرى مرة أخرى عملية تأثير أورتو (انظر الفقرة 14.19). حتى المتبادلات المانحة للالكترونات تضعف الأساسية عندما تكون في الموضع أورتو بالنسبة لزمرة الأمينو، كما أن المتبادلات الساحبة للالكترونات تفعل الشيء نفسه ويكون فعلها من الموضع أورتو أكبر من فعلها من الموضعين ميتا أو بارا.

من وجهة نظر أخرى، نستطيع القول أن الزمرة المانحة للالكترونات تدفع الالكترونات نحو النتروجين وتجعل الزوجين الرابعيين أكثر جاهزية للتشارك مع حمض ما، على حين أن الزمرة الساحبة للالكترونات تساعد على سحب

الالكترونات بعيداً عن النتروجين وهي لذلك تجعل الزوجين الرابعيين أقل جاهزية للتشارك.

مسألة 1.23 (أ) كيف يمكن أن تؤثر زمرة النترو في الأساسية، إضافة إلى تقليلها استقرار أيون الأنيلينيوم؟ (إرشاد: انظر البنى V - VII). (ب) لماذا تبذل زمرة النترو تأثيراً مضعفاً للأساسيةعندما تكون في الموضع بارا أكبر من عندما تكون في الموضع ميتا الأقرب؟

مسألة 2.23 اكتب الصيغة البنيوية للمنتج المتوقع (إذا كان ثمة منتج) من تفاعل ثلاثي متيل الأمين مع BF_3.

5.23 أملاح الأمونيوم الرابعية. حذف هوفمان

Quaternary ammonium salts. Hofmann elimination

يتفاعل الأمين، مثل الأمونيا، مع ألكيل الهاليد ويكون المنتج أميناً من الصنف الأعلى. ويخضع الكيل الهاليد إلى استبدال نوكليوفيلي حيث يكون الأمين هو الكاشف النوكليوفيلي.

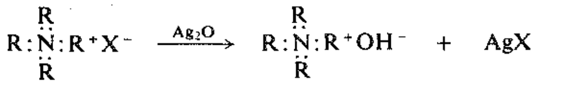
$$\underset{1°}{RNH_2} \xrightarrow{RX} \underset{2°}{R_2NH} \xrightarrow{RX} \underset{3°}{R_3N} \xrightarrow{RX} \underset{4°}{R_4N^+X^-}$$

ونرى أن زمرة ألكيلية قد استبدلت بواحد من الهيدروجينات المرتبطة إلى النتروجين؛ لذلك يشار في أغلب الأحيان، إلى التفاعل على أنه ألكلة الأمينات. ويمكن أن يكون الأمين أليفاتياً أو عطرياً، أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً؛ أما الهاليد فإنه، عموماً، هاليد ألكيل.

لقد عالجنا سابقاً ألكلة الأمينات بصفتها تفاعلاً جانبياً أثناء تحضير الأمينات الأولية بتحلل الهاليدات بالأمونيا (الفقرة 10.22)؛ وبوصفها طريقة لاصطناع الأمينات الأولية والثانوية والثالثية (الفقرة 13.22). لننظر الآن إلى سمة إضافية لهذا التفاعل هي تشكيل أملاح الأمونيوم الرابعية.

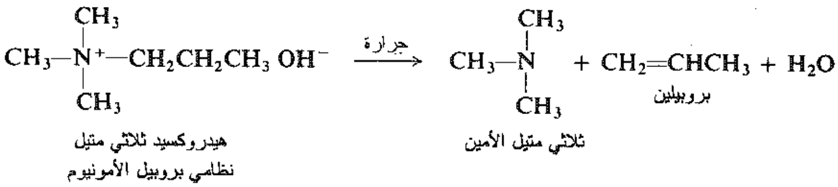
إن أملاح الأمونيوم الرابعية هي منتجات المرحلة النهائية لألكلة النتروجين، وتمتلك الصيغة $R_4N^+X^-$. تكون أربع زمر عضوية مرتبطة تكافؤياً إلى النتروجين وتكون شحنة هذا الأيون الموجبة متعادلة بوساطة بعض الأيونات السالبة. وعندما يعالج ملح الأمين الأولي أو الثانوي أو الثالثي بأيون الهيدروكسيد فإن النتروجين يعطي أيون هيدروجين ويتحرر الأمين. وبما أن أيون الأمونيوم الرباعي لا يمتلك بروتوناً فإنه لا يتأثر بأيون الهيدروكسيد.

عندما يعالج الأمونيوم الرابعي بأوكسيد الفضة يترسب هاليد الفضة. وعندما يرشح المزيج وتبخر الرشاحة حتى الجفاف يحصل على مادة صلبة خالية من الهالوجين. ويكون المحلول المائي لهذه المادة أساساً قوياً، يمكن مقارنته بمحلول هيدركسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم. ويدعى هذا النوع من المركبات هيدروكسيد الأمونيوم الرابعي. وهو يملك البنية $R_4N^+OH^-$ ويكون محلوله المائي أساساً لنفس السبب الذي يجعل محاليل هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم أساسية: فالمحلول يحتوي على أيونات الهيدروكسيد.

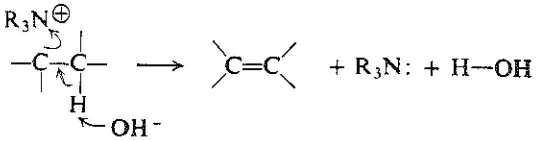


ملح الأمونيوم الرابعي — هيدروكسيد الأمونيوم الرابعي — غير ذواب

عندما يسخن هيدروكسيد الأمونيوم الرابعي تسخيناً قوياً (الى الدرجة 125°س أو أعلى) فإنه يتفكك ويعطي ماءً وأميناً ثالثياً وألكناً. يعطي هيدروكسيد ثلاثي متيل نظامي بروبيل الأمونيوم، على سبيل المثال، ثلاثي متيل الأمين والبروبيلن:



يدعى هذا التفاعل بحذف هوفمان، وهو يماثل تماماً نزع هيدروهالوجين من هاليد الألكيل (الفقرة 13.8). وهو عموماً تفاعل E2: يستخلص أيون الهيدروكسيد بروتوناً من الكربون ويطرد جزيئاً من الأمين الثالثي وتتشكل الرابطة المزدوجة. يمكن استخدام أسس غير أيون الهدروكسيد في هذا التفاعل:



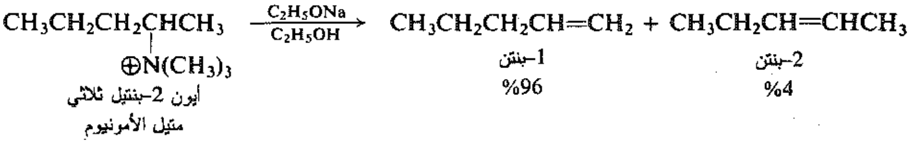
وثمة حذف E1 من أيونات الأمونيوم الرابعية معروف أيضاً. ويوجد، عادة، استبدال إما S_N2 أو S_N1 منافس لأي من الحذف E2 أو الحذف E1. (**مسألة:** ما هي المنتجات التي تتوقعها من الاستبدال).

لقد كان تكوّن أملاح الأمونيوم الرابعية، المتبوع بحذف من النوع الذي شرح للتو وتحديد هوية الألكن والأمين الثالثي المتشكلين، واحداً من التفاعلات التي استخدمت لتحديد بنية الأمينات المعقدة.

6.23 الحذف E2: توجيه هوفمان. الحالة الانتقالية E2 المتبدلة

E2 elimination: Hofmann orientation. The variable E2 transition state

يمكن أن ينتج الحذف E2 مزيجاً من المماكبات، حيث تسمح البنية بذلك؛ ويكون واحد منها مسيطراً ويتحدد ذلك بتوجيه الحذف. فقد رأينا، عند نزع هيدروهالوجين (الفقرة 20.8) أن التوجيه من نوع زايتسف Saytzeff: حيث يكون المنتج المفضل هو الألكن الأكثر تفرعاً، الذي رأينا أنه الأكثر استقراراً. وقلنا أن التوجيه يكون محكوماً بالخصائص الألكنية للحالة الانتقالية. ما هو التوجيه لحذف هوفمان؟ مثال واحد سوف يرينا نوع الأمر الملاحظ.



نرى أن المنتج المفضل هنا هو الألكن الأقل تفرعاً، وهو 1-البنتن. يدعى مثل هذا التوجيه **توجيه هوفمان**، لأن هوفمان هو أول من لاحظه عند دراسة هذا النوع الخاص من التفاعلات.

لقد اقترحت العوامل الفراغية والقطبية لتكون مسؤولة عن توجيه هوفمان. ولكي نرى كيف يطبق العامل القطبي، دعونا نعود إلى نزع الهيدروهالوجين ونأخذ، مثالاً، الحذف من هاليدات 2-الهكسيل الذي يمكن تحقيقه بوساطة الأساس القوي ميتوكسيد الصوديوم. فاليوديد والبروميد والكلوريد تتفاعل حسب توجيه زايتسف، لكن الفلوريد يعطي

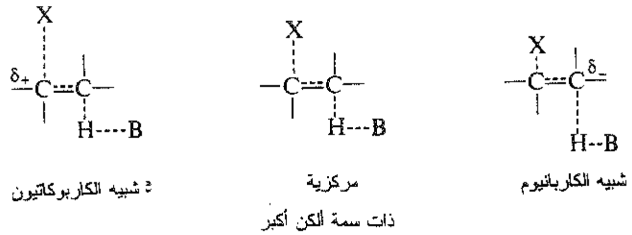
باستمرار الألكن الأقل استبدالاً، 1–الهكسن، أي يتفاعل حسب توجيه هوفمان. ويمكننا أن نرى، إضافة إلى ذلك، أنه توجد زيادة مطردة في جزء 1–الهكسن وفق السلسلة I و Br و Cl و F.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[E2]{CH_3ONa/CH_3OH}$$ 1–الهكسن + 2–الهكسن

X = I	%81	%19
Br	72	28
Cl	67	33
F	30	70

يمكن فهم مثل هذه المشاهدات بشكل أفضل بدلالة ما دعاه بونيّه Bunnett بنظرية الحالة الانتقالية المتبدلة للحذف E2. تذكّر أننا نتكلم هنا عن الحذف ذي الخطوة الواحدة؛ حيث تنكسر الرابطتان C–H و C–X في آن واحد في الحالة الانتقالية نفسها. ولكن ثمة طيف شامل من الحالات الانتقالية التي تختلف في المدى النسبي لكسر الرابطتين.

الحالة الانتقالية E2 المتبدلة



وتكون الحالة الانتقالية التي شرحناها سابقاً، في الحذف من هاليدات الألكيل، في مركز الطيف؛ حيث تكون الرابطتان C–H و C–X متحطمتين إلى حد ملموس وتمتلك الحالة الانتقالية خاصية ألكنية ملموسة ويكون التوجيه من نوع زايتسف.

لكن إذا تجاوز كسر الرابطة C–H، عموماً، كسر الرابطة C–X، فإن ثمة قليلاً من الخاصة الألكنية للحالة الانتقالية، وتتطور، بالمقابل، شحنة سالبة على الكربون الذي يفقد البروتون. وتمتلك الحالة الانتقالية، في هذه الحالة خاصية كربانيونية، يكون استقرارها محكوماً، كما نتوقع، بتشتت أو تشديد الشحنة السالبة: فالزمر الساحبة للالكترونات تكون مستقرة والزمر المانحة للالكترونات تكون مخفضة للاستقرار. ومن ثم ففي إحدى نهايتي الطيف يكون لدينا حالة انتقالية شبه كربانيونية.

تأمّل الحذف من هاليدات 2–الهكسيل. ففي اليود يكون ثمة كسر لكلا الرابطتين في الحالة الانتقالية وخاصية ألكنية كثيرة بشكل مفضل للألكن الأكثر استقراراً: حسب توجيه زايتسف. وعندما نتقدم عبر السلسلة I، Br، Cl، F فإن الرابطة C–X تصبح أقوى وينقص مدى تحطمها في الحالة الانتقالية. ويزداد في الوقت نفسه تأثير X الساحب للالكترونات مؤيداً تطور الشحنة السالبة. وفي الفلوريد يكون لدينا كسر رابطة C–H مسيطراً وقليلاً من الخاصية الألكنية، ولكن مع خاصية كربانيونية ملموسة للحالة الانتقالية. ويكون استخلاص الهيدروجين الأولي مفضلاً بوساطة أساس، لأن ذلك يسمح للشحنة السالبة بأن تتطور على الكربون الأولي المرتبط معه زمرة ألكيلية واحدة فقط مانحة

للالكترونات. ويكون التوجيه حسب هوفمان.

يعتقد بونّيه أن كسر الرابطة C–F يتخلف عن كسر الرابطة C–H، بسبب قوة C–F، بشكل رئيس. كما اعتقد أنغولد Ingold، الذي اقترح أول مرة أن تكون الخاصية الكربانيونية سبب التوجيه حسب هوفمان، أن السحب الالكتروني للفلور هو العامل الأعظم.

كيف نفسر، على هذا الأساس، توجيه هوفمان في الحذف E2 من أملاح الأمونيوم الرابعية؟ تمتلك الحالة الانتقالية، هنا، خاصية كربانيونية ملموسة، جزئياً، على الأقل، بسبب السحب الالكتروني القوي للنتروجين المشحون إيجاباً مما يؤيد تطور الشحنة السالبة. ويكون الاستيلاء على البروتون مفضلاً من الكربون الذي يستطيع، بشكل أفضل، توطين الشحنة السالبة الجزئية: يكون في المثال المعطى، من الكربون الأولي مفضلاً على الكربون الثانوي.

وقد اقترح بديل لما سبق، هو أن العوامل الفراغية هي السبب الرئيس في التوجيه حسب هوفمان. فحجم الزمرة المغادرة، R_3N، الضخم يسبب ازدحاماً في الحالة الانتقالية؛ حيث يكون البروتون عند الكربون الأقل استبدالاً، أسهل منالاً، والاستيلاء عليه مفضل بوساطة أساس.

ويبدو محتملاً أن يكون كلا العاملين، القطبي والفراغي، موجودين.

تكون الكيمياء الفراغية لحذف هوفمان، عموما، من النوع المضاد (*anti*)، ولكن أقل مما اعتقد سابقاً. فالحذف المناضد (*syn*) مهم في مركبات حلقية معينة، ويمكن أن يكون مهماً حتى في المركبات مفتوحة السلسلة، وذلك باختيار مناسب للأساس وللمذيب. فأيونات الأمونيوم الرابعية تكون أكثر ميلاً للحذف المناضد، من هاليدات الألكيل والسلفونات. ويكون التشكل المضاد للرابطة المزدوجة مفضلاً الكترونياً في مختلف أنواع الحذف؛ ولكن عندما تكون الخاصية الألكنية للحالة الانتقالية طفيفة ـ كما هو الحال هنا ـ فإن العوامل الأخرى تقوم بدورها: افترض وجود العوامل التهايؤية.

تتفاعل أيونات السلفونيوم، R_3S^+، بصورة مشابهة لتفاعل أيونات الأمونيوم الرابعية فيما يتعلق بالتوجيه والكيمياء الفراغية للحذف.

مسألة 3.23 تنبأ بالمنتجات الرئيسة للحذف E2 من (أ) أيون 2–متيل–3–بنتيل ثلاثي متيل الأمونيوم؛ (ب) أيون ثنائي إتيل ثنائي نظامي بروبيل الأمونيوم؛ (جـ) أيون ثنائي متيل إتيل (2–كلوروإتيل) الأمونيوم؛ (د) أيون ثنائي متيل إيتل نظامي بروبيل الأمونيوم.

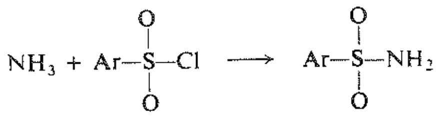
مسألة 4.23 عندما يسخن إيتوكسيد ثنائي متيل –ثالثي–بنتيل السلفونيوم في الإيتانول، يكون الألكن المستحصل بشكل رئيس هو (86%) 2–متيل –1–البوتن؛ وعندما يسخن يوديد السلفونيوم المقابل في الإيتانول فإن الألكن المستحصل، بشكل رئيس هو (86%) 2–متيل –2–البوتن.(أ) كيف تفسر الاختلاف في المنتجات؟ (ب) من تفاعل يوديد السلفونيوم ثمة مادة ملموسة قد استحصلت أيضاً وحددت هويتها على أنها إيتر. ماذا تتوقع أن يكون هذا الإيتر وكيف تشكل؟ (جـ) ما هو الإيتر الذي تتوقع تشكله في تفاعل إيتوكسيد السلفونيوم؟

مسألة 5.23 يخضع بروميد 2–فينيل الإتيل للحذف E2 أسرع 10 مرات من بروميد 1–فنيل الإتيل، ورغم ذلك يعطي كلاهما الألكن نفسه. اقترح تفسيراً ممكناً لهذا الأمر.

7.23 تحويل الأمينات إلى أميدات مستبدلة Conversion of amines into substituted amides

لقد تعلمنا (الفقرة 11.20) أن الأمونيا تتفاعل مع كلوريدات الحموض الكربوكسيلية وتعطي الأميدات وهي مركبات استبدلت فيها الزمرة $-NH_2$ بـ $-Cl$. وليس مستغرباً أن تتفاعل كلوريدات الحموض السلفونية بصورة مشابهة.

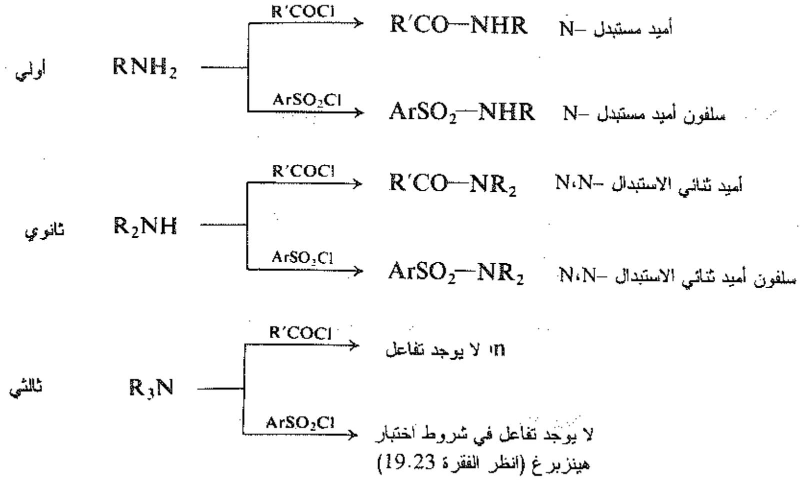
$$NH_3 + R-C(=O)Cl \longrightarrow R-C(=O)NH_2$$



كلوريد السلفونيل السلفون أميد

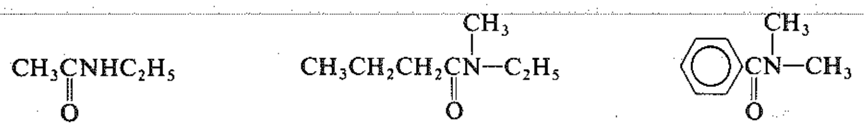
تقوم الأمونيا، في هذه التفاعلات، مقام كاشف نوكليوفيلي يهاجم كربون الكربونيل أو الكبريت مزيحاً أيون الكلوريد. ويفقد النتروجين في هذه العملية بروتوناً يعطيه إلى جزيء آخر من الأمونيا أو أي أساس آخر.

وتستطيع الأمينات الأولية والثانوية والثالثية أن تتفاعل، بطريقة مماثلة، مع كلوريدات الحموض فتشكل أميدات مستبدلة، وهي مركبات استبدلت فيها الزمرة $-NHR$ أو الزمرة $-NR_2$ بـ $-Cl$:



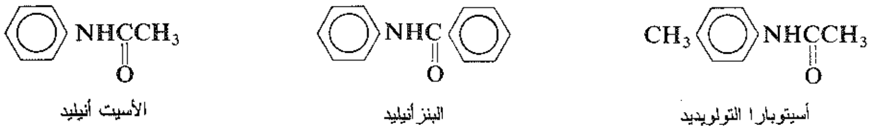
تفشل الأمينات الثالثية، على الرغم من أنها أساسية ومن ثم نوكليوفيلية، في إعطاء الأميدات، ربما لأنها لا تستطيع فقد بروتون (لتثبيت المنتج) بعد ربط نفسها إلى الكربون أو الكبريت. هنا إذاً تفاعل لا يتطلب فقط أن يكون الأمين نوكليوفيلياً، بل ينبغي أن يمتلك ذرة هيدروجين مرتبطة إلى النتروجين (انظر على أي حال الفقرة 19.23).

تسمى الأميدات المستبدلة، على وجه العموم، بصفتها مشتقات للأميدات غير المستبدلة. على سبيل المثال:

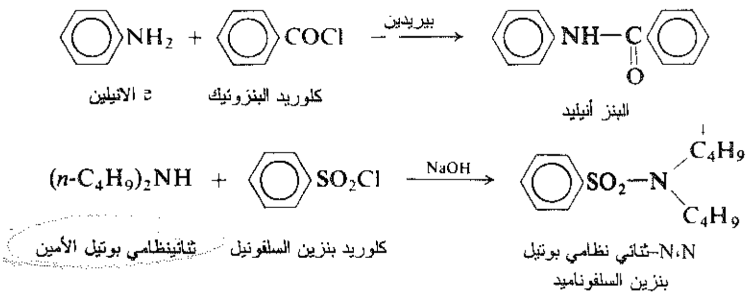


N-إتيل الأسيت أميد N-إتيل-N-متيل البوتير أميد N،N-ثنائي متيل البنز أميد

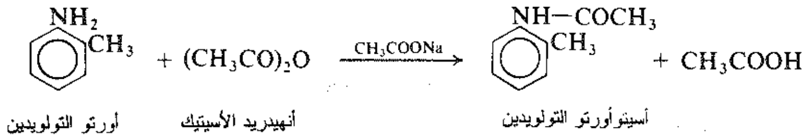
في العديد من الحالات، ولا سيما، عندما تكون الأمينات العطرية هي المقصودة، يكون اهتمامنا بالأمين الذي اشتق منه الأميد أكثر من اهتمامنا بزمرة الأسيل. فتسمى الأميدات المستبدلة، في هذه الحالات بصفتها مشتقات أسيلية للأمين. على سبيل المثال:



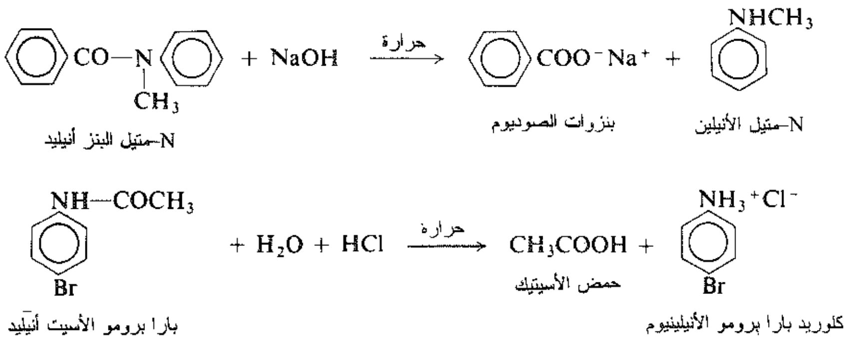
تحضر الأميدات المستبدلة للحموض الكربوكسيلية العطرية أو الحموض السلفونية بتقنية شوتن - بومان Schotten - Baumann: حيث يضاف كلوريد الحمض إلى الأمين بوجود أساس، إما هيدروكسيد الصوديوم المائي أو البيريدين. على سبيل المثال:



تجري الأستلة، على وجه العموم، باستخدام أنهيدريد الأسيتيك بدلاً من كلوريد الأسيتيل. على سبيل المثال:



تخضع الأميدات المستبدلة، مثل الأميدات البسيطة، إلى الحلمهة؛ وتكون المنتجات الحمض والأمين، على الرغم من أن الأول أو الآخر يستخلص على شكل ملح، وذلك يعتمد على حموضة أو قلوية الوسط.

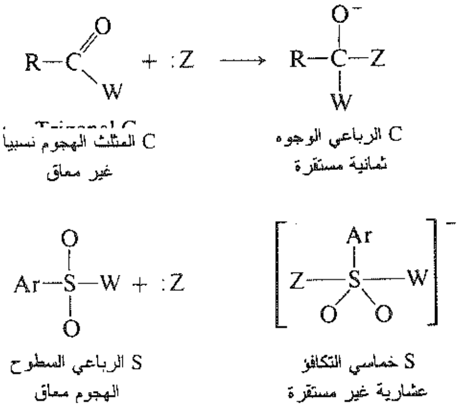


تتحلمه السلفون أميدات ببطء أكثر من أميدات الحموض الكربوكسيلية؛ ويبين لنا تفحص البنى المعنية الأساس المحتمل لمثل هذا الاختلاف. فالهجوم النوكليوفيلي على كربون الأسيل المثلثي trigonal (الفقرة 4.20) يكون نسبياً غير معاق؛ وهو يتضمن للارتباط المؤقت للزمرة الرابعة التي هي الكاشف النوكليوفيلي. أما الهجوم النوكليوفيلي على كبريت السلفونيل الرباعي الوجوه فيكون نسبياً معاقاً؛ وهو يتضمن الارتباط المؤقت للزمرة الخامسة. فالكربون الرباعي الوجوه لمركبات الأسيل المتوسطة تستفيد من الثمانية الالكترونية المسموحة؛ والكبريت أيضاً يمكن أن يكون قادراً

على استخدام أكثر من ثمانية الكترونات في الربط التكافؤي، وهذه المنظومة تكون أقل استقراراً من منظومة الثمانية. لذلك يحاول كلا العاملين الفراغي والالكتروني جعل مركبات السلفونيل أقل تفاعلية من مركبات الأسيل.

الاستبدال النوكليوفيلي الأسيلي

الاستبدال النوكليوفيلي السلفونيلي



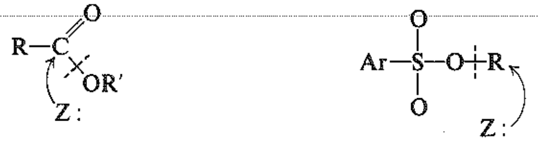
وثمة تضاد آخر بين أميدات النوعين من الحموض. فالأميد المستبدل المشتق من الأمين الأولي ما يزال يمتلك هيدروجيناً مرتبطاً إلى النتروجين، فهو لذلك يكون حمضياً: وتكون هذه الحموضة ملموسة في حالة السلفون أميد، وأكثر بكثير مما هي في حالة أميد الحمض الكربوكسيلي. فالسلفون أميد أحادي الاستبدال يكون أقل حموضة من الحمض الكربوكسيلي لكنه كالفينول في حموضته (الفقرة 9.24)؛ فهو يتفاعل مع الهيدروكسيدات المائية ويشكل الأملاح.

$$Ar{-}SO_2{-}NHR + OH^- \longrightarrow H_2O + [Ar{-}SO_2{-}NR]^{\ominus}$$

وهذا الاختلاف في الحموضة مفهوم أيضاً. فحمض السلفونيك أكثر حموضة من الحمض الكربوكسيلي لأن شحنة الأنيون السالبة تكون متوزعة فوق ثلاثة أوكسجينات بدلاً من اثنين. وبالطريقة نفسها يكون السلفون أميد أكثر حموضة من أميد الحمض الكربوكسيلي لأن الشحنة السالبة تكون متوزعة فوق أوكسجينين ونتروجين بدلاً من أوكسجين ونتروجين.

مسألة 6.23 (أ) على الرغم من أن أميدات الحموض الكربوكسيلية ضعيفة الحموضة جداً ($K_a = 10^{-14}$ إلى 10^{-15}) فإنها تبقى أكثر حموضة بكثير من الأمونيا ($K_a = 10^{-33}$) أو الأمينات RNH_2. اشرح بالتفصيل هذا الأمر. (ب) يكون ثنائي الأسيت أميد، $(CH_3CO)_2NH$،أكثر حموضة بكثير ($K_a = 10^{-11}$) من الأسيت أميد ($K_a = 8.3 \times 10^{-16}$) ويقارن، تقريباً ببنزين السلفون أميد ($K_a = 10^{-10}$). كيف تفسر ذلك؟

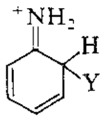
مسألة 7.23 على عكس الإسترات الكربوكسيلية، تخضع ألكيل السلفونات، كما نعلم، لهجوم نوكليوفيلي على الكربون الألكيلي. ما هما العاملان المسؤولان عن هذا الاختلاف في السلوك؟ (انظر الفقرة 8.5).



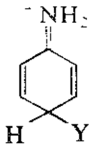
يستخدم تحويل أمين إلى السلفون أميد في تحديد نوع الأمين: نوقش في فقرة التحليل (الفقرة 19.23)

8.23 الاستبدال في الحلقة في الأمينات العطرية Ring substitution in aromatic amines

لقد رأينا سابقاً أن الزمر $-NH_2$ و $-NHR$ و $-NR_2$ تفعل فعل منشطات قوية وفعل موجه إلى الأورتو والبارا في الاستبدال العطري الالكتروفيلي. وقد فسرت هذه التأثيرات بافتراض أن الكربوكاتيون المتوسط يكون مستقراً ببنى مثل I و II يكون النتروجين فيها مالكاً شحنة موجبة ومتصلاً مع الحلقة برابطة مزدوجة. وتكون مثل هذه البنى ذات استقرار خاص لأن كل ذرة فيها (باستثناء الهيدروجين) تملك الثمانية الالكترونية؛ وفعلاً، ينبغي أن تمثل البنية I أو البنية II، بذاتها، المركب المتوسط تمثيلاً رائعاً.



I



II

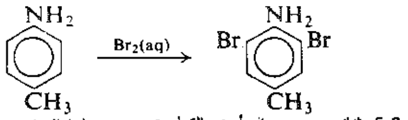
يتشارك النتروجين، في هذه البنى، بأكثر من زوجين من الالكترونات مع الحلقة. ومن ثم فهو يحمل شحنة «الكربوكاتيون». وعليه فإن أساسية النتروجين تكون مسؤولة عن خاصة أخرى من خواص الأمينات العطرية.

تكون زمرة الأسيت أميدو $-NHCOCH_3$ أيضاً، منشطة وموجهة إلى الأورتو والبارا، لكنها أقل قوة من زمرة الأمينو الحرة . فالسحب الألكتروني الذي يقوم به أكسجين الزمرة الكربونيلية يجعل نتروجين الأميد الذي هو مصدراً للإلكترونات أكثر فقراً من نتروجين الأمين. فالالكترونات أقل جاهزية للتشارك مع أيون هيدروجين ومن ثم فإن الأميدات تكون أسساً أضعف كثيراً من الأمينات: فأميدات الحموض الكربوكسيلية لا تذوب في الحموض المائية الممددة. وكذلك تكون الإلكترونات أقل جاهزية للتشارك مع الحلقة العطرية، ومن ثم يكون تنشيط زمرة الأسيت أميدو للحلقة العطرية أقل قوة من تنشيط زمرة الأمينو.

وبدقة أكبر، يؤدي السحب الالكتروني الذي يقوم به الأكسجين الكربونيلي إلى تخفيض استقرار الشحنة الموجبة على النتروجين، سواء أتت هذة الشحنة من البرتنة أو من هجوم الكتروفيلي على الحلقة.

(لقد رأينا الفقرة 5.15، ان زمرة $-NR_3^+$ تكون مخملة قوية وموجهة إلى الميتا، ففي أملاح الأمونيوم الرابعية لم يعد النتروجين يملك الكترونات ليشارك بها مع الحلقة. وعلى العكس من ذلك، تؤدي الشحنة الموجبة الكاملة النضج على النتروجين إلى جعل الزمرة قوية السحب للالكترونات).

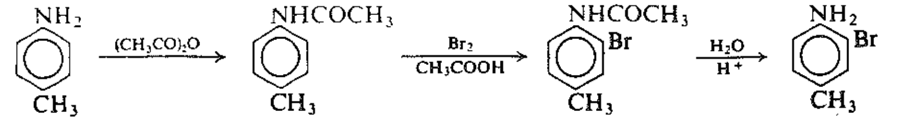
تكون المشكلة الرئيسة التي تواجه الأمينات العطرية، في الاستبدال الالكتروفيلي، هي كونها فائقة التفاعلية. ففي الهلجنة يميل الاستبدال إلى الحدوث عند كل موضع أورتو أو بارا متاح. فعلى سبيل المثال:



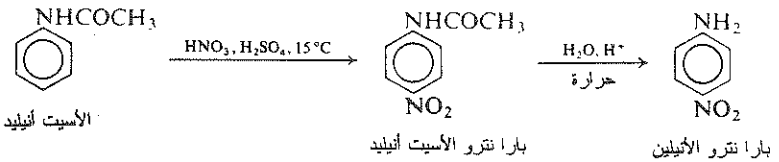
بارا التولويدين — 3،5-ثنائي برومو-4-أمينو التولوين

لا يتنترت حمض النتريك الحلقة العالية التفاعلية، فقط، بل يؤكسدها أيضاً، مع فقدان كثير من المادة على شكل قطران. يضاف إلي ذلك أنه في وسط النترتة القوي الحموضة يتحول الأمين إلى أيون الانيلينيوم: ولذلك لا يكون الاستبدال محكوماً بالزمرة $-NH_2$ بل بالزمرة $-NH_3^+$ التي بسبب شحنتها الموجبة، توجه معظم الاستبدال إلى الموضع ميتا.

ولحسن الحظ، ثمة طريقة بسيطة تبعدنا عن هذه الصعوبات، نحمي في البدء زمرة الأمينو: نؤستل الأمين ثم نجري الاستبدال ونحلمه أخيراً الأميد إلى الأمين المستبدل المرغوب. فعلى سبيل المثال :



بارا التولويدين — أسيتو بارا التولويدين — 3-برومو-4-أمينو التولوين



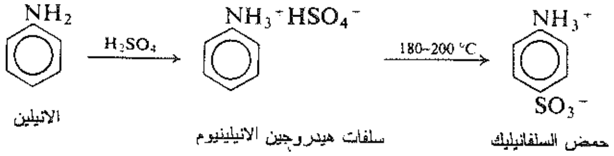
مسألة 8.23 تعطي نترتة الأنيلين غير المؤستل مزيجاً من نحو الثلثين من المنتج ميتا والثلث من المنتج باراً. وطالما ان معظم الأنيلين يكون على شكل أيون الانيلينيوم، كيف تفسر حقيقة عدم الحصول على المنتج ميتا بكمية اكثر من ذلك ؟

9.23 سلفنة الأمينات العطرية. الأيونات الثنائية القطب

Sulfonation of aromatic amines. Dipolar ions

يتسلفن الأنيلين، عادة، بشيّ ملح سلفات الأنيلينيوم الهيدروجينية عند الدرجة 180 - 200°س: ويكون المنتج الرئيس المماكب بارا. ولا نستطيع في هذه الحالة مناقشة التوجيه اعتماداً على مبادئنا في أي المماكبات الأسرع تشكلاً.

يعرف بأن السلفنة عكوسة وأن المماكب بارا هو المماكب الأكثر استقراراً ، وقد يكون حسناً القول أن المنتج المستحصل، المماكب بارا، يتحدد بموضع التوازن وليس بسرع التشكل النسبية (انظر الفقرة 23.11 والفقرة 12.16). يبدو مرغوباً أن تحدث سلفنة الأمينات، على الأقل في بعض حالات، بآلية مختلفة كلياً عن الاستبدال العطري العادي.

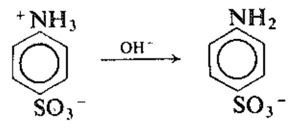


ومهما كانت الآلية التي يتشكل بها المنتج الرئيس لهذا التفاعل، فإن هذا المنتج الرئيس هو حمض بارا أمينو بنزين السلفونيك الذي يعرف بحمض السلفانيليك؛ وهو مركب مهم ومثير للانتباه.

بداية، لا تكون خواصه هي التي نتوقعها من مركب يحوي على زمرة الأمينو وزمرة حمض السلفونيك العطرية. فكلا الزمرتين تحتل نقط انصهار منخفضة، فحمض بنزين السلفونيك، على سبيل المثال، ينصهر عند الدرجة 66°س، كما ينصهر الأنيلين عند الدرجة -6°س. لكن حمض السلفانيليك يمتلك نقطة انصهار عالية حيث يتفكك عند تسخينه (عند الدرجة 280 - 300°س) قبل بلوغه نقطة انصهاره. كذلك تكون حموض السلفونيك، على وجه العموم، ذوابة جداً في الماء؛ وقد رأينا فعلاً أن زمرة حمض السلفونيك تدخل، في أغلب الأحيان ، في جزيء لجعلها ذوابة في الماء. لكن حمض السلفانيليك ليس فقط غير ذواب في المذيبات العضوية، بل إنه أيضاً تقريباً غير ذواب في الماء. تنحل الأمينات في الحموض المعدنية المائية لأنها تتحول إلى أملاح ذوابة في الماء . وحمض السلفانيليك ذواب في الأسس المائية لكنه غير ذواب في الحموض المائية.

تكون صفات حمض السلفانيليك هذه مفهومة عندما تتحقق من أنه يمتلك فعلاً البنية I التي تحوي على الزمرتين $-NH_3^+$ و $-SO_3^-$ فحمض السلفانيليك ملح، لكنه من نوع خاص، يدعى أيون ثنائي القطب (يدعى في بعض الأحيان زويتريون zwitterion، من الألمانية، زويتر zwitter، أي خنثوي). فهو ناتج عن التفاعل بين زمرة حمضية وزمرة أساسية في الجزيء نفسه. ويكون أيون الهيدروجين مرتبطاً بالنتروجين بدلاً من الأكسجين لأن الزمرة $-NH_2$، ببساطة، أقوى

من الزمرة $-SO_3^-$ ونقطة الانصهار العالية وعدم الذوبانية في المذيبات العضوية هي صفات متوقعة للأملاح.



I غير ذواب في الماء

II ذواب في الماء

وعدم الذوبانية في الماء ليست مستغربة لأن العديد من الأملاح لا يكون ذواباً في الماء. أما في المحاليل القلوية فإن أيون الهيدروكسيد الأساسي القوي يسحب أيون الهيدروجين بعيداً عن الزمرة NH_2- الضعيفة الأساسية ويعطي أيون بارا أمينو بنزين السلفونات (II)، الذي يكون ذواباً في الماء مثل معظم أملاح الصويوم. ومن ناحية أخرى لا تتغير بنية حمض السلفانيليك في الحمض المائي، ومن ثم يبقى المركب غير ذواب. إن الحموض السلفونية حموض قوية وأنيوناتها (وهي أسس ضعيفة جداً) تبدي ميلاً قليلاً لقبول أيون الهيدروجين من H_3O^+.

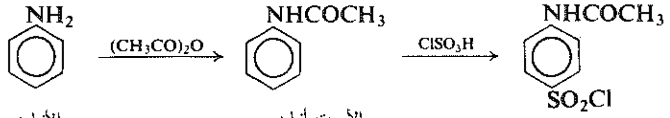
ونحن نتوقع مصادفة أيونات ثنائية القطب كلما كان هناك جزيء يحتوي على كل من زمرة أمينو وزمرة حمض، شريطة أن يكون الأمين أكثر أساسية من أنيون الحمض.

مسألة 9.23 لا يكون حمض بارا أمينو البنزوئيك أيوناً ثنائي القطب على حين أن الغليسين (حمض أمينو الأسيتيك) يكون أيوناً ثنائي القطب. كيف تستطيع تعليل هذا؟

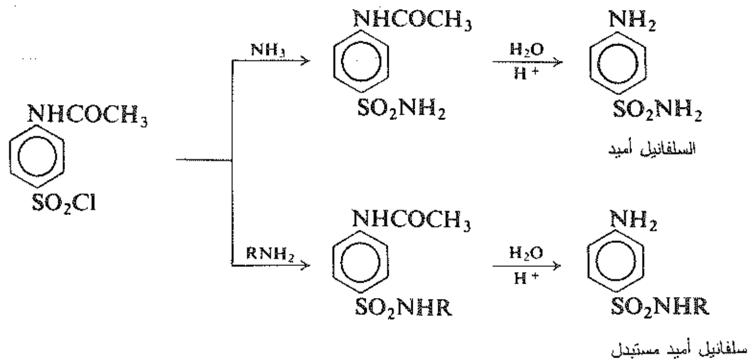
10.23 السلفانيل أميد. عقاقير السلفا Sulfanilamide. The sulfa drugs

يتمتع أميد حمض السلفانيليك (السلفانيل أميد) وأميدات مستبدلة معينة مرتبطة به، بأهمية طبية ملموسة بصفتها عقاقير السلفا. ومع أنها قد أزاحتها - إلى حد بعيد - المضادات الحيوية (مثل البنسيللين والترّمايسين والكلورومايسيتين والأوريومايسين) فإن عقاقير السلفا ما تزال تملك استخداماتها الطبية، وتشكل جزءاً ملموساً من نتاج الصناعة الصيدلانية.

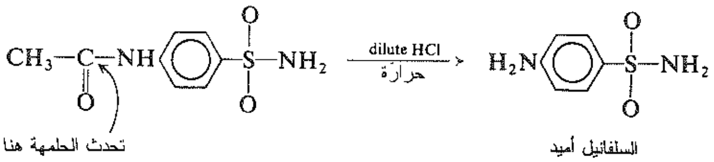
تحضر السلفون أميدات بتفاعل كلوريد السلفونيل مع الأمونيا أو الأمين. ويثير وجود زمرة أمينو في جزيء حمض السلفونيك مسألة خاصة: إذا حول حمض السلفانيليك إلى كلوريد الحمض، فإن زمرة السلفونيل في جزيء أول تستطيع أن تهاجم زمرة السلفونيل في جزيء آخر، وتشكل وصلة أميدية. وقد حُلّت المسألة بحماية زمرة الأمينو بوساطة أستلة سابقة لتحضير كلوريد السلفونيل. ويحضر السلفانيل أميد والمركبات المتعلقة به وفق الطريق التالية:



الأنيلين — الأسيت أنيليد — كلوريد بارا أسيت أميدو بنزين السلفونيل



ويتوافق الإنزياح الإنتقائي لزمرة الأسيتيل في الخطوة النهائية مع المشاهدة العامة التي تبين أن أميدات الحموض الكربوكسيلية تتحلمه بسهولة أكبر من أميدات حموض السلفونيك.



وتنشأ الفعالية المضادة للجراثيم ـ والسُمية للسلفانيل أميد ـ من حقيقة بسيطة نسبياً هي أن الأنزيمات الموجودة في الجراثيم (وفي المرضى) لا يتفرق عن حمض بارا أمينو بنزويك، الذي هو أحد نواتج الاستقلاب الرئيسة. يتنافس السلفانيل أميد، فيما يعرف بالتنافر الاستقلابي metabolit antagorism، مع حمض بارا أمينو البنزويك على المواقع الفعالة في الأنزيم؛ وتفشل المتعضيات، التي تحرم من نواتج الاستقلاب الأساسية، في التكاثر فتموت.

يعتمد السلفانيل أميد في جودته بوصفه عقاراً، على طبيعة الزمرة R المرتبطة إلى نتروجين الأميدو. ينبغي أن تقدم هذه الزمرة درجة الحموضة الصحيحة تماماً لهيدروجين الأميدو (انظر الفقرة 7.23)، لكن الحموضة تعد واحداً فقط من العوامل المعنية. فمن بين المئات من تلك المركبات التي اصطنعت فقط نحو ستة مركبات يملك الجمع المطلوب ما بين التفاعلية المضادة للجراثيم والسمية المنخفضة، تجاه الكائنات الحية، المطلوبة من العقار الفعال. وتكون الزمرة R في جميع هذه المركبات الفعالة تقريباً محتوية على حلقة لامتجانسة (الفصل 30).

11.23 تفاعلات الأمينات مع حمض النتروزو Reactions of amines with nitrous acid

يعطي كل صنف من الأمين نوعاً مختلفاً من المنتج، عند تفاعله مع حمض النتروزو HONO. وينتج هذا الكاشف غير المستقر بوجود الأمين بوساطة فعل حمض معدني في نتريت الصوديوم.

يتفاعل الأمين العطري الأولي مع حمض النتروزو ليعطي أملاح الديازونيوم؛ وهذا التفاعل واحد من أكثر التفاعلات أهمية في الكيمياء العضوية. والفقرات التالية مكرسة لتحضير وخواص أملاح الديازونيوم العطرية.

$$Ar{-}NH_2 + NaNO_2 + 2HX \xrightarrow{\text{برودة}} Ar{-}N_2^+X^- + NaX + 2H_2O$$

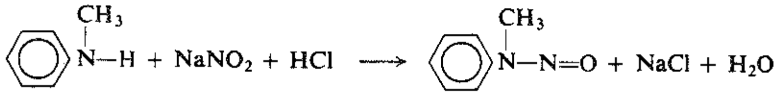
أمين عطري 1° ملح ديازونيوم

تتفاعل الأمينات الأليفاتية الأولية أيضاً مع حمض النتروزو وتعطي أملاح ديازونيوم؛ ولكن بما أن أملاح الديازونيوم الأليفاتية غير مستقرة وتتفكك إلى مزيج معقد من المنتجات العضوية (انظر المسألة 27 من مسائل نهاية هذا الفصل) فإن هذا التفاعل قليل القيمة الاصطناعية. وتحظى حقيقة كون النتروجين ينطلق كمياً ببعض الأهمية في التحليل ولا سيما تحليل الحموض الأمينية والبروتينات.

$$R{-}NH_2 + NaNO_2 + HX \longrightarrow [R{-}N_2^+X^-] \xrightarrow{H_2O} N_2 + \text{مزيج من الكحولات والألكنات}$$

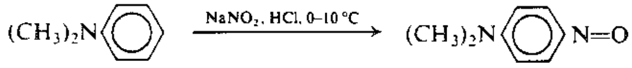
أمين أليفاتي 1° غير مستقر

تتفاعل الأمينات الثانوية، بنوعيها الأليفاتي والعطري، مع حمض النتروزو وتعطي N-نتروزو أمينات.



N-متيل الأنيلين N-نتروزو-N-متيل الأنيلين

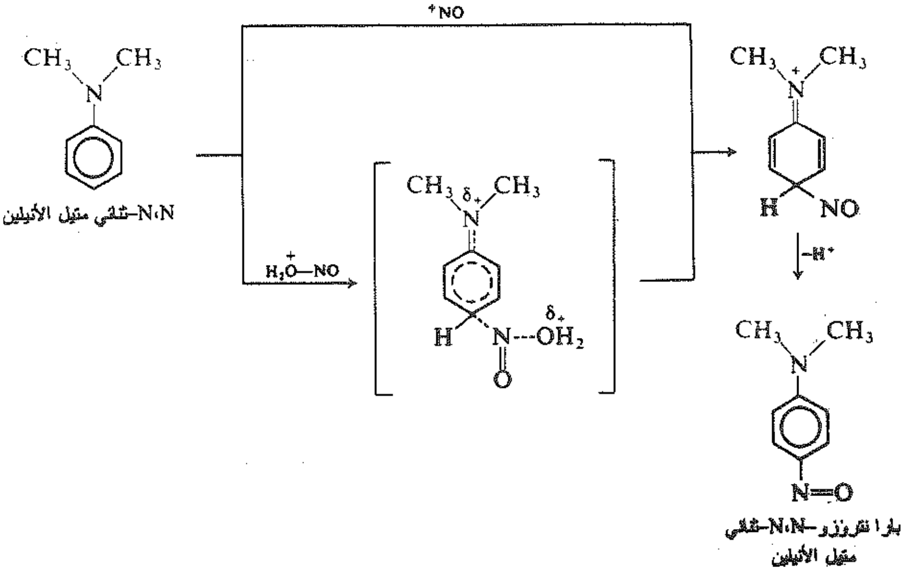
تخضع الأمينات العطرية الثالثية لاستبدال في الحلقة وتعطي مركبات تكون زمرة النتروزو، N=O-، فيها متصلة مع الكربون؛ فـ N،N-ثنائي متيل الأنيلين يعطي بشكل رئيس بارا نتروزو-N،N-ثنائي متيل الأنيلين.



N،N ثنائي متيل الأنيلين بارا نتروزو-N،N-ثنائي متيل الأنيلين

تعد نترزة الحلقة استبدالاً عطرياً الكتروفيلياً، يكون الكاشف المهاجم فيه إما أيون النتروزونيوم NO^+، أو بعض الأصناف (مثل $H_2O{-}NO$ أو NOCl) التي تستطيع أن تنقل NO^+، بسهولة، إلى الحلقة. ويكون أيون النترزونيوم الكتروفيلاً ضعيفاً جداً مقارنة مع الكواشف المستخدمة في النترتة والسلفنة والهلجنة وتفاعلات فريدل ـ كرافت. تحدث النترزة، عادة، فقط في الحلقات التي تملك زمرة ثنائي ألكيل أمينو ($-NR_2$) أو زمرة هيدروكسي (OH–) الشديدتي التنشيط لها. (انظر الشكل 3.23).

على الرغم من الاختلافات في المنتج النهائي، فإن تفاعل النتروزو مع جميع هذه الأمينات، يتضمن الخطوة الابتدائية نفسها: هجوم الكتروفيلي يقوم به NO^+ وإزاحة لـ H^+. يحدث هذا الهجوم على الموقع المتاح ذي الالكترونية العالية في الأمينات العطرية الثالثية عند الحلقة العالية التفاعلية.



الشكل 3.23 : نترزة حلقة N،N- ثنائي متيل الأنيلين

مسألة 10.23 (أ) اكتب معادلات تبين كيفية تشكل الجزيء H_2O^+–NO في مزيج النترزة. (ب) لماذا يستطيع هذا الجزيء نقل NO^+ إلى الحلقة بسهولة أكبر من HONO؟ (ج) اكتب معادلات تبين كيفية تشكل NOCl في $NaNO_2$ ومحلولاً مائياً لحمض الهيدروكلوريك. (د) لماذا يكون NOCl عميل نترزة أفضل من HONO؟

مسألة 11.23 (أ) أي مما يلي، إذا كان أي منها، يبدو قابلاً للتصديق؟ (1) تكون حلقة N-متيل الأنيلين أقل تفاعلية بكثير تجاه الهجوم الالكتروفيلي من حلقة N،N-ثنائي متيل الأنيلين. (2) يكون نتروجين N-متيل الأنيلين أكثر تفاعلية بكثير تجاه الهجوم الالكتروفيلي من نتروجين N،N-ثنائي متيل الأنيلين. (ب) كيف تعلل حقيقة أن الأمينين السابقين يعطيان منتجات مختلفة مع حمض النتروزو؟

12.23 أملاح الديازونيوم. تحضيرها وتفاعلاتها

Diazonium salts. Preparation and reactions

عندما يعالج أمين عطري أولي، مذاب أو معلق، في حمض معدني مائي بارد بنتريت الصوديوم، فإنه يتشكل ملح ديازونيوم. وبما أن أملاح الديازونيوم تتفكك ببطء حتى في درجة حرارة حمام جليدي، فإن المحلول يستخدم بعد تحضيره فوراً.

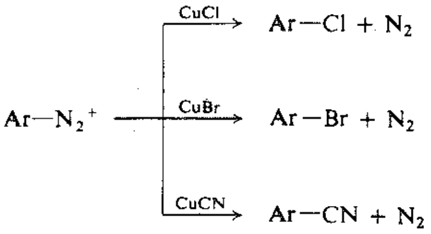
$$\underset{\text{أمين عطري 1°}}{Ar{-}NH_2} + NaNO_2 + 2HX \xrightarrow{\text{برودة}} \underset{\text{ملح ديازونيوم}}{Ar{-}N{\equiv}N{:}^+X^-} + NaX + 2H_2O$$

يمكن تقسيم العدد الضخم من التفاعلات التي تخضع لها أملاح الديازونيوم إلى صنفين اثنين: **الإزاحة** وفيها يفقد النتروجين على شكل N_2، وترتبط بعض الذرات أو الزمر الأخرى مكانه في الحلقة، **والتزاوج** وفيها يبقى النتروجين في المنتج.

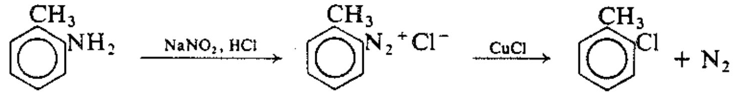
1. إزاحة النتروجين.

$$Ar{-}N_2^+ + :Z \longrightarrow Ar{-}Z + N_2$$

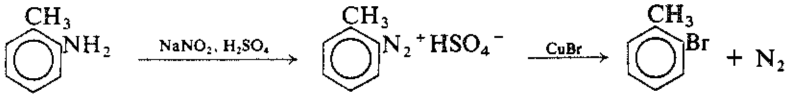
(أ) الإزاحة بـ Cl– و Br– و CN–. تفاعل ساندماير Sandmeyer. نوقش في الفقرتين 13.23 - 14.23.



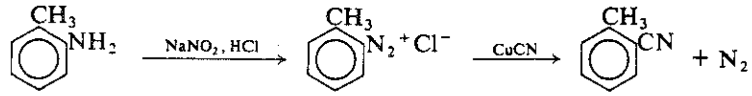
أمثلة:



أورتو التولويدين — كلوريد أورتو تولوين الديازونيوم — أورتو كلورو التولوين



أورتو التولويدين — أورتو برومو التولوين

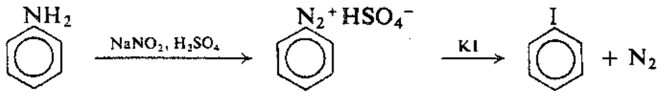


أورتو التولويدين — أورتو تولو النتريل

(ب) الإزاحة بـ I–. نوقشت في الفقرة 13.23.

$$Ar{-}N_2^+ + I^- \longrightarrow Ar{-}I + N_2$$

أمثلة:

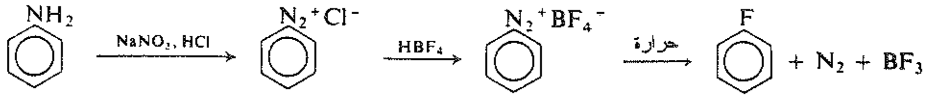


الأنيلين — يودو البنزين

(جـ) الإزاحة بـ F–. نوقشت في الفقرة 13.23.

$$Ar{-}N_2^+BF_4^- \xrightarrow{\text{حرارة}} Ar{-}F + N_2 + BF_3$$

أمثلة:



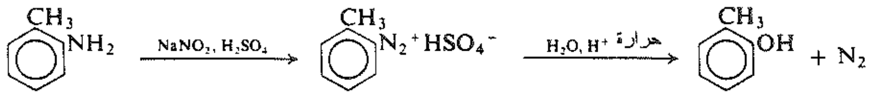
الأنيلين — كلوريد بنزين الديازونيوم — فلوروبورات بنزين الديازونيوم يعزل على شكل ملح مبلور — فلورو البنزين

(د) الإزاحة بـ OH–. نوقشت في الفقرة 15.23.

$$Ar{-}N_2^+ + H_2O \xrightarrow{H^+} Ar{-}OH + N_2$$

فينول

أمثلة:



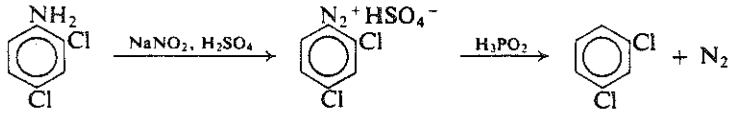
أورتو التولويدين — أورتو الكريزول

(هـ) الإزاحة بـ H–. نوقشت في الفقرة 16.23.

$$Ar{-}N_2^+ + H_3PO_2 \xrightarrow{H_2O} Ar + H_3PO_4 + N_2$$

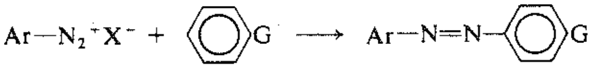
حمض تحت الفوسفوري

أمثلة:



2، 4–ثنائي كلورو الأنيلين — ميتا ثنائي كلورو البنزين

2. التزاوج. نوقش في الفقرة 18.23.



مركب آزو

ينبغي أن تكون G زمرة قوية المنح للالكترونات

OH, NR_2, NHR, NH_2

أمثلة:

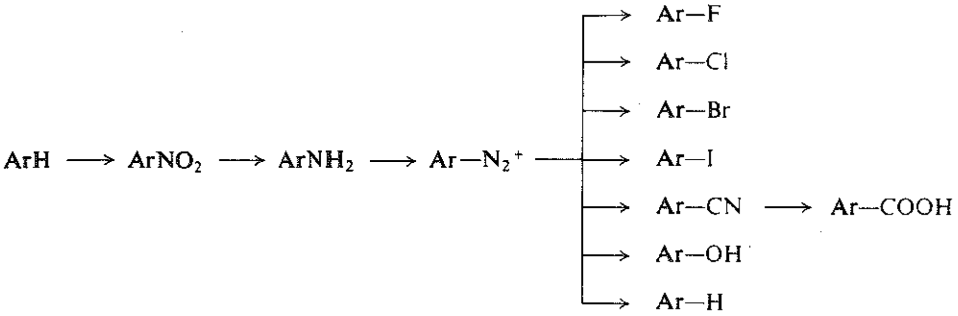
كلوريد بنزين الديازونيوم — الفينول — بارا هيدروكسي آزو البنزين بارا (فنيل آزو) الفينول

تعد إزاحة زمرة الديازونيوم الطريقة العامة المثلى لإدخال F و Cl و Br و I و CN و OH و H إلى الحلقة العطريـة.

وتكون أملاح الديازونيوم قيمة في الاصطناع ليس فقط لأنها تتفاعل لتشكل العديد من أصناف المركبات بل أيضاً لأنـه يمكن أن تحضر من جميع الأمينات العطرية الأولية تقريباً. وثمة قليل من الزمر يتعارض وجودهـا مـع الديـأزة. وأمـلاح الديازونيوم، من هذه الناحية، تختلف كلية عن كواشف غرينيار Grignard (الفقرة 18.18). وتسـتحصل الأمينـات التـي تحضر منها مركبات الديازونيوم، بسهولة، مـن مركبـات النـترو الموافقـة، التـي تحضـر بالنترتـة المباشـرة. وعلـى هـذا

الأساس تعد أملاح الديازونيوم الرباط الأكثر أهمية في السياق المبين أدناه. ويوجد، إضافة إلى الذرات والزمر المذكورة، عشرات من الزمر الأخرى التي يمكن أن ترتبط إلى حلقة عطرية بإزاحة نتروجين الديازونيوم، نذكر منها على سبيل المثال Ar– و NO_2– و OR– و SH– و SR– و NCS– و NCO– و PO_3H_2– و AsO_3H_2– و SbO_3H_2–؛ وأفضل طريقة لإدخال هذه الزمر تكون بوساطة الديأزة.

يعطي تزاوج أملاح الديازونيوم مع الفينولات العطرية مركبات الآزو ذات الأهمية العظيمة في صناعة الأصبغة.



13.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بهالوجين. تفاعل ساندماير

Diazonium salts. Replacement by halogen. Sandmeyer reaction

تجري إزاحة زمرة الديازونيوم بـ Cl– أو Br– بمزج محلول ملح الديازونيوم المحضر حديثاً مع كلوريد النحاسي أو بروميد النحاسي. ففي درجة حرارة الغرفة، أو في بعض الأحيان عند درجات حرارة مرتفعة، ينطلق النتروجين باطراد، حيث يمكن بعد عدد من الساعات عزل كلوريد الأريل أو بروميد الأريل من مزيج التفاعل. هذه العملية، التي تستخدم هاليدات النحاسي، يشار إليها، على وجه العموم، على أنها تفاعل ساندماير.

$$Ar–N_2^+X^- \xrightarrow{CuX} Ar–X + N_2$$

ويجري الاصطناع، في بعض الأحيان، معدلاً ويعرف عندئذ بتفاعل غاتيرمان Gattermann، حيث يستخدم فيه مسحوق النحاس وهاليد الهيدروجين بدلاً من هاليد النحاسي.

لا تتطلب إزاحة زمرة الديازونيوم بوساطة I– استخدام هاليد النحاسي أو النحاس؛ يمزج، ببساطة، ملح الديازونيوم ويوديد البوتاسيوم بعضهما مع بعض ويتركان للتفاعل:

$$Ar–N_2^+X^- + I^- \longrightarrow Ar–I + N_2 + X^-$$

تجري إزاحة زمرة الديازونيوم بـ F– بطريقة مختلفة بعض الشيء. تسبب إضافة حمض الفلوروبوريك، HBF_4، إلى محلول ملح الديازونيوم ترسب فلوروبورات الديازونيوم، $ArN_2^+BF_4^-$، التي يمكن أن تجمع وترشح وتغسل وتجفف. وتعد فلوروبورات الديازونيوم غير عادية بين أملاح الديازونيوم في كونها عظيمة الاستقرار. وعند تسخين فلوروبورات الديازونيوم الجافة فإنها تتفكك إلى فلوريد الأريل وثلاثي فلوريد البور ونتروجين. وتشتمل طريقة شبيهة على سداسي فلوروفوسفات الديازونيوم، $ArN_2^+PF_6^-$.

$$Ar–N_2^+X^- \xrightarrow{HBF_4} Ar–N_2^+BF_4^- \xrightarrow{\text{حرارة}} Ar–F + BF_3 + N_2$$

سنناقش ميزات اصطناع هاليدات الأريل من أملاح الديازونيوم بالتفصيل في الفقرة 3.26. ففلوريدات ويوديدات الأريل لا يمكن تحضيرها، على وجه العموم، بالهلجنة المباشرة. أما كلوريدات وبروميدات الأريل فإنه يمكن تحضيرها

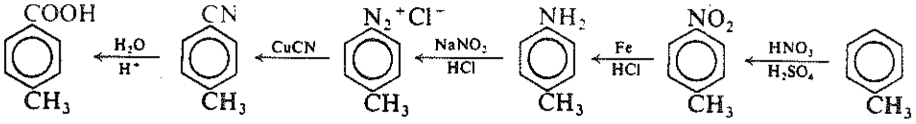
بالهلجنة المباشرة، لكن عندما يحصل على مزيج من المماكبات أورتو وبارا فإنه يكـون صعباً فصل المركبات النقية بسبب تشابهها في نقطة الغليان. فأملاح الأمونيوم ترجع بأصلها إلى مركبات النترو التي يمكن استحصالها، عادة، بشكل نقي.

14.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ CN–. اصطناع الحموض الكربوكسيلية
Diazonium salts. Replacement by –CN. Synthesis of carboxylic acids

تزاح زمرة الديازونيوم بـ CN– إذا عولج ملح الديازونيوم بسيانيد النحاسي. ولمنع فقدان السيانيد على شكل HCN، يعدل محلول الديازونيوم بكربونات الصوديوم قبل مزجه مع سيانيد النحاسي.

$$Ar{-}N_2^+X^- \xrightarrow{CuCN} Ar{-}CN + N_2$$

تعطي حلمهة النتريلات الحموض الكربوكسيلية. فاصطناع النتريلات من أملاح الديازونيوم يهبنا إذا طريقاً ممتازاً ابتداء من مركبات النترو إلى الحموض الكربوكسيلية. نذكر على سبيل المثال:



هذه الطريق لصنع الحموض الكربوكسيلية العطرية تكون، على وجه العموم، أكثر فائدة من كل من كربنة كاشف غرينيار أو أكسدة السلاسل الجانبية. وقد رأينا سابقاً أن مركبات البرومو النقية، المطلوبة لتحضير كاشف غرينيار، تحضر هي نفسها في أغلب الأحيان بوساطة أملاح الديازونيوم؛ إضافة إلى أن هناك العديد من الزمر التي يتعارض وجودها مع تحضير واستخدام كاشف غرينيار (الفقرة 18.18). وكذلك يكون إدخال زمرة النترو أسهل، على وجه العموم، من إدخال سلسلة جانبية ألكيلية؛ كما وأن تحويل السلسلة الجانبية إلى زمرة كربوكسيلية لا يمكن إجراؤه في جزيء يحتوي على زمر أخرى حساسة للأكسدة.

15.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ OH–. اصطناع الفينولات
Diazonium salts. Replacement by –OH. Synthesis of phenols

تتفاعل أملاح الديازونيوم مع الماء وتعطي الفينولات. ويحدث هذا التفاعل ببطء في محاليل أملاح الديازونيوم المبردة بالجليد، وهذا هو السبب في استخدام أملاح الديازونيوم مباشرة بعد تحضيرها؛ وفي درجات مرتفعة من الحرارة يمكن أن يكون هذا التفاعل تفاعلاً رئيساً لأملاح الديازونيوم.

$$Ar - N_2^+X^- + H_2O \longrightarrow Ar - OH + N_2 + H^+$$

وكما سنرى، تتزاوج الفينولات مع أملاح الديازونيوم وتشكل مركبات آزو (الفقرة 18.23)، وكلما كان المحلول أكثر حموضة حدث هذا التزاوج ببطء أكبر. ولتقليل التزاوج ـ الذي يحدث بين الفينول المتشكل وأيون الديازونيوم الذي لم يتفاعل بعد ـ في أثناء اصطناع الفينول فإن محلول الديازونيوم يضاف ببطء إلى حجم ضخم من حمض الكبريت الممدد والمغلي.

هذه هي الطريقة العامة المثلى لصنع صنف مهم من المركبات؛ أي الفينولات.

16.23 أملاح الديازونيوم. الإزاحة بـ H–   Diazonium salts. Replacement by –H

يمكن إجراء إزاحة زمرة الديازونيوم بـ H– بعدد من الكواشف المرجعة؛ ولعل أكثرها فائدة هو حمض تحت الفوسفوري، H_3PO_2. يترك ملح الديازونيوم، ببساطة، ليتفاعل مع حمض تحت الفوسفوري؛ وينطلق النتروجين ويتأكسد حمض تحت الفوسفوري:

$$Ar{-}N_2^+X^- + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow Ar{-}H + N_2 + H_3PO_3 + HX$$

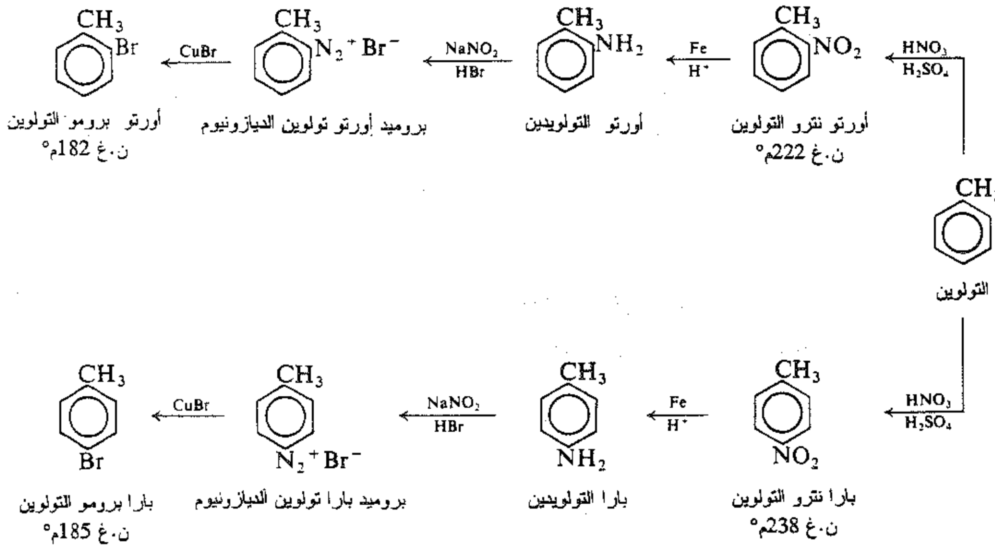
وثمة طريقة رائعة لإجراء هذه الإزاحة هي استخدام حمض تحت الفوسفوري كحمض مديئز. يحل الأمين في حمض تحت الفوسفوري ثم تضاف نتريت الصوديوم؛ فيرجع ملح الديازونيوم بالسرعة التي يتشكل بها.

يوفر تفاعل أملاح الديازونيوم هذا طريقة لإزالة زمرة NH_2– أو NO_2– من الحلقة العطرية. وقد تكون العملية مفيدة في الاصطناع، إلى حد كبير، كما هو مبين في بعض الأمثلة الواردة في الفقرة التالية.

17.23 الاصطناعات التي تستخدم أملاح الديازونيوم Syntheses using diazonium salts

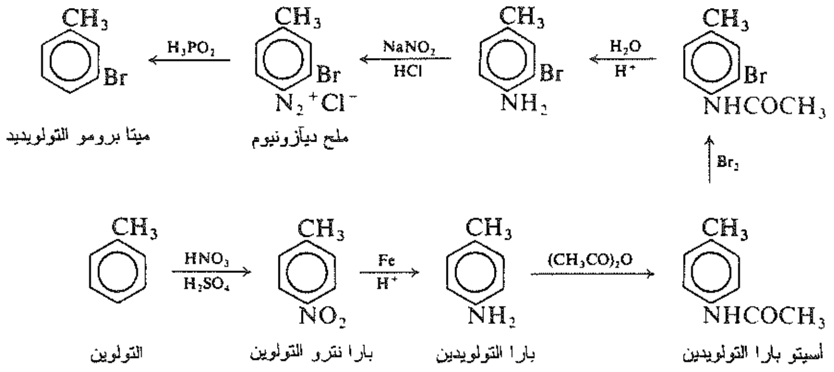
دعونا ننظر إلى بعض الأمثلة عن إمكانية استخدام أملاح الديازونيوم في الاصطناع العضوي.

لنبدأ بمماكبات بروموالتولولوين الثلاثة، ويمكننا أخذ مركبات أكثر بساطة. يتضمن أفضل اصطناع لها الديأزة، ولكن ليس للغرض نفسه في الحالات الثلاث. فأورتو وبارا برومو التولوينات تحضر من أورتو وبارا نترو التولوينات المقابلة:



وميزة هذه الاصطناعات المتعددة الخطوات بالنسبة للبرومة المباشرة هي الحصول على منتج نقي، كما رأينا. فعزل نوعي الأورتو والبارا التولوين المستحصلة بالبرومة المباشرة ليس ملائماً.

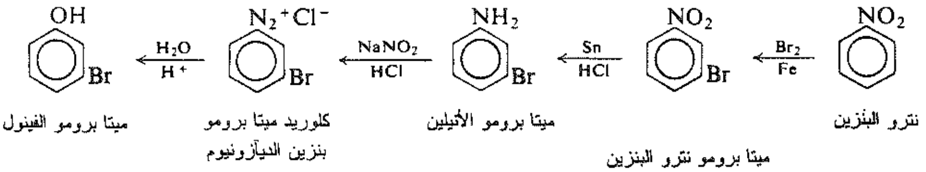
يكون اصطناع ميتا بروموالتولوين موضوعاً أكثر تعقيداً. والمشكلة هنا هي مشكلة تحضير مركب تكون فيه زمرتان موجهتان للأورتو والبارا متوضعتين في الموضع ميتا بالنسبة لبعضهما. ولا تعطي برومة التولوين أو متيلة بروموالبنزين المماكب الصحيح. يستحصل ميتا برومو التولوين وفق السياق التالي من التفاعلات:



ومفتاح هذا الاصطناع هو إدخال زمرة تكون أقوى توجيهاً إلى الأورتو والبارا من CH_3–، ويمكن إزالتها بسهولة بعد أن تقوم بعملها في توجيه البروم إلى الموضع الصحيح. وتعد زمرة $NHCOCH_3$– مثالاً على هذه الزمرة: فهي تدخل إلى الموضع بارا في التولوين عبر نترتة وإرجاع وأستلة؛ وهي تزال بيسر بوساطة حلمهة وديأزة وإرجاع.

مسألة 12.23 أوجز اصطناع المركبات التالية من البنزين أو التولوين: ميتا نترو التولوين و ميتا يودو التولوين و 3،5–ثنائي برومو التولوين و 1،3،5–ثلاثي برومو البنزين وحموض التولويك الثلاثة ($CH_3C_6H_4COOH$) وأنواع المتيل فينول الثلاثة (أنواع الكريزول).

يستفاد في اصطناع ميتا برومو التولوين من حقيقة أن زمرة الديازونيوم تحضر من زمرة أقوى توجيهاً إلى الأورتو والبارا. ولكن في الأساس تحضر زمرة الديازونيوم من الزمرة NO_2– التي هي أقوى توجيهاً إلى الميتا. ويمكن الاستفادة من هذه الميزة أيضاً، كما في تحضير ميتا برومو الفينول:

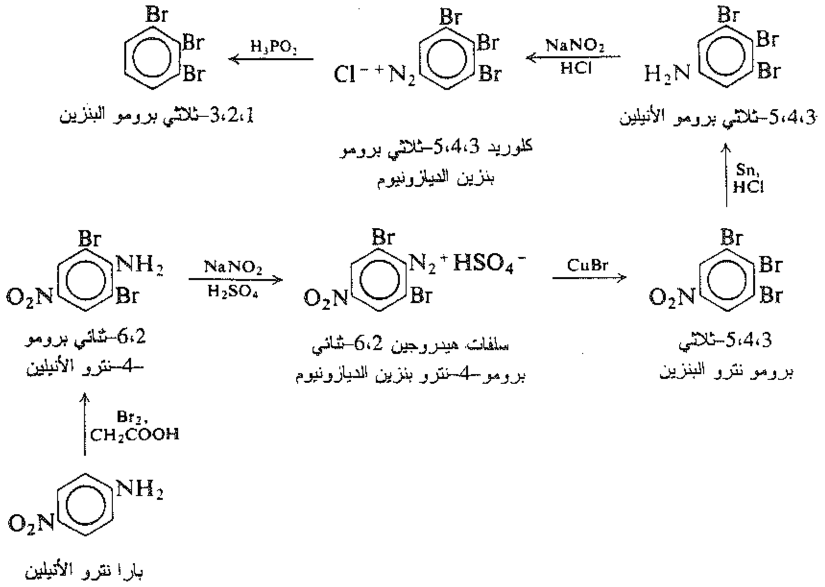


وهنا ثانية، تكون المسألة في تحضير مركب يحتوي على موجهين إلى الأورتو والبارا متوضعين في الميتا بالنسبة لبعضهما. فالبرومة عند مرحلة النترتة تعطي التوجيه ميتا الضروري.

مسألة 13.23 أوجز اصطناع المركبات التالية من البنزين أو التولوين: ميتا ثنائي برومو البنزين وميتا برومو يودو البنزين.

دعونا نأخذ مثالاً أخيراً، تحضير 1،2،3–ثلاثي برومو البنزين.

يستفاد في هذا الاصطناع من أن الزمرة NO_2– موجهة إلى الميتا وأن الزمرة NH_2– موجهة إلى الأورتو والبارا وأن كلاً منهما يمكن أن تحول إلى زمرة الديازونيوم. ويستبدل Br بإحدى زمرتي الديازونيوم بينما يستبدل H بالأخرى.



18.23 تزاوج أملاح الديازونيوم. اصطناع مركبات الآزو.

Coupling of diazonium salts. Synthesis of azo compounds

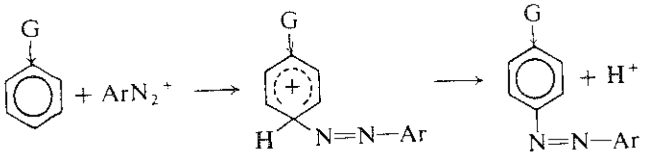
تتفاعل أملاح الديازونيوم، في شروط خاصة، مع مركبات عطرية محددة، وتعطي مركبات لها الصيغة العامة Ar–N=N–Ar′ تدعى **مركبات الآزو**. ويظل نتروجين زمرة الديازونيوم في هذا التفاعل في المنتج، على عكس تفاعلات الإزاحة التي درسناها حتى الآن والتي يفقد النتروجين منها.

$$ArN_2^+ + Ar\times H \longrightarrow Ar\text{–}N{=}NAr' + H^+$$

مركب آزو

وينبغي، على وجه العموم، أن تحتوي الحلقة العطرية (Ar′H) الخاضعة لهجوم أيون الديازونيوم على زمرة قوية المنح للالكترونات مثل OH– أو NR_2– أو NHR– أو NH_2–. ويحدث الاستبدال، عادة، في الموضع بارا بالنسبة للزمرة المنشطة. ويجري تزاوج نموذجي مع الفينولات في محلول قلوي لطيف ومع الأمينات في محلول حمضي لطيف.

ويشير التنشيط بوساطة الزمر المانحة للالكترونات وكذلك شواهد الدراسات الحركية إلى أن التزاوج يكون استبدالاً عطرياً الكتروفيلياً ويكون أيون الديازونيوم هو الكاشف المهاجم فيه:



ومن الرائع أن تكون المركبات العطرية التي تخضع للتزاوج هي أيضاً المركبات نفسها التي تخضع للنترزة. فأيون النتروزنيوم NO^+، مثل أيون الديازونيوم ArN_2^+، يكون على نحو جلي، ضعيف الالكتروفيلية جداً ولا يستطيع مهاجمة سوى الحلقات الفعالة جداً.

مسألة 14.23 يتزاوج كلوريد بنزين ديازونيوم مع الفينول، ولكنه لا يتزاوج مع الأنيسول الأقل تفاعلية. ولكن كلوريد 2،4-ثنائي نتروبنزين الديازونيوم يتزاوج مع الأنيسول؛ كما يتزاوج كلوريد 2،4،6-ثلاثي نتروبنزين الديازونيوم حتى مع هيدركربون المسيتيلين (1،3،5-ثلاثي متيل البنزين). (أ) كيف تعلل هذه الاختلافات في السلوك؟ (ب) هل تتوقع أن يكون بارا كلوريد تولوين ديازونيوم أكثر أم أقل تفاعلية ككاشف تزاوج من كلوريد بنزين الديازونيوم؟

نحن نجد في المختبر أن التزاوج يتضمن أكثر من مجرد مزج ملح الديازونيوم والفينول أو الأمين بعضهما مع بعض. فالتفاعل مع الماء وإعطاء الفينول هو تفاعل منافس لأي تفاعل آخر من تفاعلات أملاح الديازونيوم. فإذا كانت عملية التزاوج بطيئة بسبب شروط غير ملائمة، فإن تشكل الفينول قد يصبح هو التفاعل الرئيس. كما أن الفينول المتشكل من ملح الديازونيوم يستطيع هو نفسه أن يخضع للتزاوج؛ وحتى الكميات الصغيرة نسبياً من منتج التزاوج غير المطلوب تستطيع أن تلوث المادة المطلوبة ـ التي هي عادة صباغ ينبغي أن يكون لونه نقياً بقدر المستطاع ـ إلى حد جعل المنتج عديم القيمة، ولذلك ينبغي اختبار الشروط التي تجعل التزاوج سريعاً بالقدر الممكن.

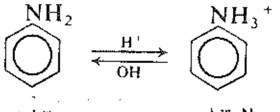
والأمر الأكثر أهمية هو ضبط وسط التزاوج إلى الدرجة الصحيحة من الحموضة أو القلوية، ويتحقق ذلك بإضافة كمية مناسبة من هيدروكسيد أو ملح مثل أسيتات الصوديوم أو كربونات الصوديوم. ويعد أمراً جيداً دراسة هذا الموضوع بشيء من التفصيل، إذ أنه يوضح كثيراً مسألة التصادف، في ممارسة الكيمياء العضوية.

يكون الكاشف الالكتروفيلي هو أيون الديازونيوم ArN_2^+، وبوجود أيون الهيدروكسيد يكون أيون الديازونيوم موجوداً في توازن مع المركب غير المتأين Ar–N=N–OH والأملاح ($Ar{-}N{=}N{-}O^-Na^+$) المشتقة منه:

$$\underset{\text{يتزاوج}}{Ar{-}N{\equiv}N^+OH^-} \underset{H^+}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \underset{\text{لا يتزاوج}}{Ar{-}N{=}N{-}OH} \underset{H^+}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \underset{\text{لا يتزاوج}}{Ar{-}N{=}N{-}O^-Na^+}$$

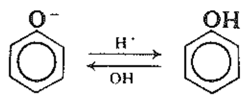
ومن أجل هدفنا نحتاج أن نعرف أن الهيدروكسيد يميل إلى تحويل أيون الديازونيوم، الذي يتزاوج، إلى مركبات لا تتزاوج. وكما هي الحال بالنسبة للكاشف الالكتروفيلي، الذي عولج سابقاً، سيكون التزاوج تفضيلياً عند تركيز منخفض من أيون الهيدروكسيد أي بوساطة حموضة عالية.

ولكن ما هو تأثير الحموضة العالية في الأمين أو الفينول الذي سيتفاعل معه ملح الديازونيوم؟ يحول الحمض الأمين إلى أيونه، الذي يكون بسبب الشحنة الموجبة، غير تفاعلي أو نسبياً تجاه الاستبدال الالكتروفيلي العطري: غير تفاعلي كثيراً كي يهاجم من أيون الديازونيوم الالكتروفيلي الضعيف. وكلما ارتفعت الحموضة، ارتفعت نسبة الأمين الموجود على شكل أيونه وانخفضت سرعة التزاوج.



يتزاوج   لا يتزاوج

وثمة وضع مماثل في الفينول. فالفينول حمضي إلى حد يمكن إدراكه؛ وهو يكون في المحاليل المائية في توازن مع أيون الفينوكسيد:



يتزاوج بسرعة   يتزاوج ببطء

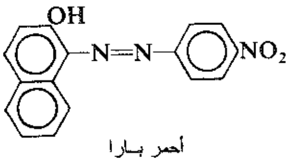
وتجعل الشحنة السالبة الكاملة النمو الأوكسجين O^-– أقوى كثيراً في المنح الالكتروني من OH–؛ ولذلك يكون أيون الفينوكسيد أكثر تفاعلية من الفينول غير المتأين تجاه الاستبدال العطري الالكتروفيلي. وكلما ارتفعت حموضة الوسط ارتفعت نسبة الفينول غير المتأين وانخفضت سرعة التزاوج. وطالما كان الأمر منحصراً في الفينول أو الأمين فإن التزاوج يكون تفضيلياً عند حموضة منخفضة.

والشروط التي تجعل التزاوج يحدث بسرعة أكبر هي نتيجة لحل وسط. فالمحلول ينبغي ألا يكون كثير القلوية بحيث يكون تركيز أيون الديازونيوم منخفضاً جداً؛ وكذلك لا ينبغي أن يكون كثير الحموضة بحيث يكون تركيز الأمين الحر أو الفينوكسيد أو أيون الفينوكسيد منخفضاً جداً. وتكون النتيجة أن يصبح تزاوج الأمين هو الأسرع في محاليل حمضية لطيفة وأن يصبح تزاوج الفينول هو الأسرع في محاليل قلوية لطيفة.

مسألة 15.23 اقترح سبباً لاستخدام زيادة من الحمض المعدني في عملية الديأزة.

مسألة 16.23 (أ) يكون تزاوج أملاح الديازونيوم مع الأمينات العطرية الأولية أو الثانوية (ولكن ليس مع الأمينات العطرية الثالثية) معقداً بسبب تفاعل جانبي يعطي مماكباً من مركب آزو. اقترح اعتماداً على محاكمة عقلية لتفاعل الأمين العطري الثانوي مع حمض النتروزو (الفقرة 11.23) بنية هذا المنتج الثانوي.
(ب) يولد هذا المنتج الثانوي من جديد عند معالجته بحمض معدني، المتفاعلات التي تتحد مجدداً وتشكل مركب الآزو. ما هو، برأيك، فعل الحمض في إعادة التوليد هذه؟ (انظر الفقرة 26.8).

إن مركبات الآزو هي المركبات الأولى التي صادفناها والتي تعد صنفاً من المركبات قوية التلوين. وهي يمكن أن تكون ذات ألوان قوية صفراء أو برتقالية أو حمراء أو زرقاء أو حتى خضراء، حسب البنية الدقيقة للجزيء.



أحمر بارا
صباغ أحمر

برتقالي المتيل
كاشف حمض ـ أساس: أحمر في الحمض وأصفر في الأساس

وبسبب ألوانها تكون مركبات الآزو ذات أهمية فائقة كأصبغة؛ فنصف الأصبغة المستخدمة في الصناعة اليوم هي أصبغة آزو. وبعض الكواشف حمض ـ أساس التي نعرفها جيداً هي مركبات آزو.

مسألة 17.23 يتشطر أحد مركبات الآزو عند رابطة آزو بفعل كلوريد القصديري $SnCl_2$ ويشكل أمينين.
(أ) ما هي بنية مركب الآزو الذي ينشطر إلى 3-برومو-4-أمينو التولوين و 2-متيل-4-أمينو الفينول؟
(ب) أوجز اصطناع مركب الآزو هذا بادئاً بالبنزين والتولوين.

19.23 تحليل الأمينات. اختبار هينزبرغ Analysis of amines. Hinsberg test

تتميز الأمينات، بشكل رئيس، بوساطة أساسيتها. فالمركب غير الذواب في الماء والذي يذوب في حمض الهيدروكلوريك الممدد ـ أو المركب الذواب في الماء (وليس ملحاً، الفقرة 21.19) والذي يغير محلوله المائي عباد الشمس إلى الأزرق ـ ينبغي، بشكل أكيد تقريباً، أن يكون أميناً (الفقرتان 5.22 و 2.23). ويبين التحليل العنصري وجود النتروجين فيه.

يعد اختبار هينزبرغ Hinsberg الأفضل لمعرفة هل الأمين أولي أم ثانوي أم ثالثي. يخض الأمين مع كلوريد بنزين السلفونيل، بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم المائي (الفقرة 7.23). فالأمينات الأولية والثانوية تشكل سلفون أميدات مستبدلة؛ أما الأمينات الثالثية فلا تفعل ذلك، إذا أجري الاختبار على نحو موافق.

يمتلك السلفون أميد الأحادي الاستبدال المتشكل من الأمين الأولي هيدروجيناً حمضياً مرتبطاً إلى النتروجين. ويحول التفاعل مع هيدروكسيد البوتاسيوم هذا الأميد إلى ملح ذواب أو على الأقل ذواب جزئياً، إذا احتوى الأمين على أكثر قليلاً من ثماني ذرات من الكربون، ويتولد الأميد غير الذواب مجدداً عند تحميض هذا المحلول.

ولا يمتلك السلفون أميد الثنائي الاستبدال المتشكل من الأمين الثانوي هيدروجيناً حمضياً ويظل غير ذواب في مزيج التفاعل القلوي.

والسؤال ذو الأهمية الكلية الآن: ماذا نلاحظ فعلياً عندما نعالج أميناً بكلوريد بنزين السلفونيل وزيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم؟ يعطي الأمين الأولي محلولاً شفافاً، تنفصل منه، عند تحميضه، مادة غير ذوابة. أما الأمين الثانوي فإنه يعطي مركباً غير ذواب لا يتأثر بالحمض. ويعطي الأمين الثالثي مركباً غيرذواب (الأمين المتفاعل نفسه) ينحل عند تحميض المزيج.

$$RNH_2 + C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{OH^-} [C_6H_5SO_2NHR] \xrightarrow{KOH} C_6H_5SO_2NR^-K^+ \xrightarrow{H^+} C_6H_5SO_2NHR$$

أمين 1° — محلول صافٍ — لا يذوب

$$R_2NH + C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{OH^-} C_6H_5SO_2NR_2 \xrightarrow{KOH\ or\ H^+} \text{لا يحدث تفاعل}$$

أمين 2° — لا يذوب

$$R_3N + C_6H_5SO_2Cl \xrightarrow{OH^-} R_3N \xrightarrow{HCl} R_3NH^+Cl^-$$

أمين 3° — لا يذوب — محلول صافٍ

ينبغي إجراء اختبار هينزبرغ، مثل جميع التجارب الأخرى، بحذر وتفسيره من البداية حتى النهاية. فمن بين الأشياء الأخرى ثمة تفاعلات جانبية مضللة يمكن أن تحدث إذا كانت نسب الكواشف غير صحيحة أو درجة الحرارة عالية جداً أو زمن التفاعل طويلاً جداً. فالأمينات الثالثية تتفاعل تفاعلاً واضحاً في آخر المطاف، فهي نوكليوفيلية كالأمينات الأخرى؛ لكن المنتج الأولي (I) لا يملك بروتوناً حمضياً كي يخسره، ويتحلمه، عادة، ليولد الأمين مجدداً.

$$C_6H_5SO_2Cl + R_3N \longrightarrow \underset{I}{C_6H_5SO_2NR_3^+Cl^-} \xrightarrow{OH^-} C_6H_5SO_3^- + R_3N + Cl^-$$

إن سلوك الأمينات تجاه حمض النتروزو (الفقرة 11.23) لـه بعـض الاستخدام فـي تحديـد صنـف الأميـن. فسـلوك الأمينات العطرية الأولية، خصوصاً، يكون متميزاً تماماً: فمعالجتها بحمض النتروزو يحولها إلى أملاح الديازونيوم، التي تعطي مركبات آزو شديدة التلوين عند معالجتها بـ β-النفتول (وهو فينول، انظر الفقرة 18.23).

من بين المشتقات الكثيرة المفيـدة فـي تحديـد الأمينـات تكـون الأميـدات (علـى سـبيل المثـال، الأسيت أميـدات والبنزأميدات أو السلفون أميدات) مفيدة في الأمينات الأولية والثانويـة: وتكـون أمـلاح الأمونيـوم الرابعيـة (علـى سـبيل المثال تلك المحضرة من كلوريد البنزيل أو يوديد المتيل) مفيدة في الأمينات الثالثية.

مسألة 18.23 يمكن عزل المنتج $C_6H_5SO_2N(CH_3)_3^+Cl^-$ فعلياً، في وسط غير مائي، من تفـاعل كلوريـد بـنزين السلفونيل مع مكافئ واحد من ثلاثي متيل الأميـن. وعندمـا يسـتخدم مكافئـان مـن الأميـن فإنـه يتشـكل، وببـطء، $C_6H_5SO_2N(CH_3)_2$ و $(CH_3)_4N^+Cl^-$. (أ) أورد كل الخطوات في آلية مستحبة للتفاعل الأخير. ما نـوع التفـاعل الأساسي المحتمل وجوده؟ (ب) عند إجراء اختبار هينزبرغ، يسخن مزيج التفاعل أو يحرك مدة مـن الزمـن حيـث يعطي العديد من الأمينات الثالثية رواسب. ما هي هذه الرواسب؟ ما هو الاستنتاج الخاطئ بشأن أمين غير معـروف ترغب في استبعاده؟

مسألة 19.23 تذوب سلفون أميدات الأمينات الأولية الكبيرة ذوباناً جزئياً في KOH المائي. (أ) مـا هـو الاسـتنتاج الخاطئ الذي يمكن أن تستبعده، في اختبار هينزبرغ، بشأن مثل هذا الأمين؟ (ب) كيف تعدل العملية لتجنب هـذا الخطأ؟

20.23 تحليل الأميدات المستبدلة Analysis of substituted amides

تتميز الأميدات المستبدلة للحموض الكربوكسيلية، بوجود النتروجين وعدم الذوبان في الحموض والأسس الممددة، والحلمهة إلى حمض كربوكسيلي وأمين. وتحدد هويتها، عادة، عن طريق تحديـد هويـة منتجـات حلمهتهـا (الفقرتـان 21.19 و 19.23).

21.23 التحليل الطيفي للأمينات والأميدات المستبدلة

Spectroscopic analysis of amines and substituted amides

تحت الأحمر infrared يعتمـد عـدد ومواضـع عصـائب الامتصـاص علـى الصنـــف الـذي ينتمـي إليــه الأميــن (انظر الشكل 4.23).

ويري الأميد، المستبدل أو غير المستبدل، العصابة C=O في المنطقة 1640 - 1690 سم$^{-1}$. يضاف إلى ذلك أنـه إذا كان يحتوي على زمرة N–H حرة فإنه يري امتطاط N–H عند 3050 - 3550 سـم$^{-1}$ وحني NH– عنـد 1600 – 1640 سم$^{-1}$ ($RCONH_2$) أو 1530 - 1570 سم$^{-1}$ ($RCONHR'$).

امتطاط N–H 3200 - 3500 سم$^{-1}$

أمين 1°	أمين 2°	أمين 3°
عصابتان في أغلب الأحيان	عصابة واحدة	لا يعطي عصابة

حني N–H

أمين 1° عصائب قوية 650 - 900 سم$^{-1}$ (عريضة) و 1560 - 1650 سم$^{-1}$

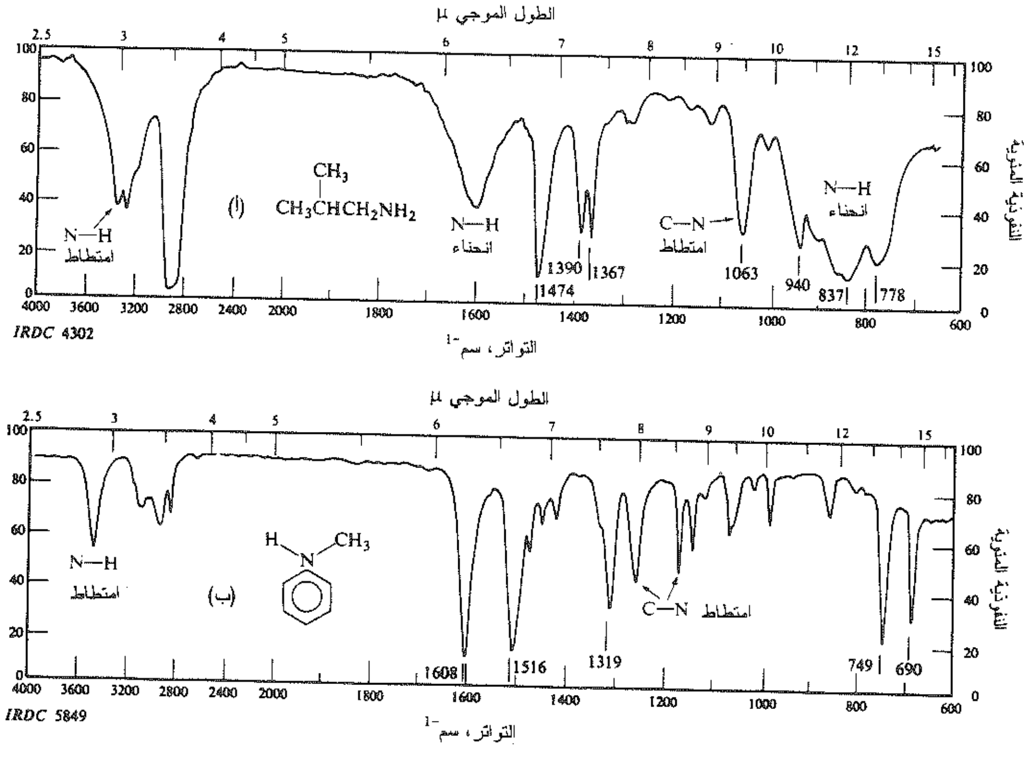
امتطاط C–N

الأليفاتية 1030 - 1230 سم$^{-1}$ (ضعيفة) العطرية 1180 - 1360 سم$^{-1}$ (قوية)

(3°: ثنائية عادة) عصابتان

الطيف النووي المغناطيسي NMR يقع امتصاص بروتونات الأمينات N–H في المجال δ 1 - 5، حيث يكتشف في أغلب الأحيان، بحساب البروتونات فقط. أما امتصاص بروتونات الأميدات ‎–CO–NH–‎ (الفقرة 25.20) فإنه يظهر على شكل سنام منخفض عريض بعيداً عن الحقل المنخفض (δ 5 - 8).

الطنين النووي المغناطيسي الكربوني CMR ينزع نتروجين الأمينات الحجب عن الكربون ويزيح الامتصاص نحـو الحقل المنخفض.



الشكل 4.23 : طيفا تحت الأحمر لـ (أ) إيزو بوتيل الأمين، و(ب) N-متيل الأنيلين.

مسائل

1. اكتب المعادلات الكاملة وأسماء جميع المنتجات العضوية لتفاعل (إذا كان ثمة تفاعل)نظامي بوتيل الأمين مع:

(أ) HCl الممدد
(ب) H_2SO4 الممدد
(جـ) حمض الأسيتيك
(د) NaOH الممدد
(هـ) أنهيدريد الأسيتيك
(و) كلوريد إيزوالبوتيريل
(ز) كلوريد بارا نترو البنزويل + البيريدين
(ح) كلوريد بنزين السلفونيل + KOH (مائي)
(ط) بروميد الإتيل
(ي) بروميد البنزيل
(ك) برومو البنزين
(ل) فائض من يود المتيل، ثم Ag_2O
(م) المنتج (1) + حرارة قوية
(ن) $Ni + H_2 + CH_3COCH_3$
(س) $(HCl + NaNO_2)HONO$
(ع) أنهيدريد الفتاليك
(ف) كلورو أسيتات الصوديوم
(ص) 2،4،6–ثلاثي نترو كلورو البنزين

2. رتب مركبات كل مجموعة حسب أساسيتها، من غير الرجوع إلى الجداول:

(أ) الأمونيا، إتيل الأمين، سداسي هكسيل الأمين
(ب) إتيل الأمين، 2–أمينو الإيتانول، 3–أمينو–1–البروبانول
(جـ) الأنيلين، بارا ميتوكسي الأنيلين، بارا نترو الأنيلين
(د) بنزيل الأمين، ميتا كلورو بنزيل الأمين، ميتا إتيل بنزيل الأمين
(هـ) بارا كلورو–N–متيل الأنيلين، 2،4–ثنائي كلورو–N–متيل الأنيلين، 2،4،6–ثلاثي كلورو–N–متيل الأنيلين

3. ما الذي أقوى أساسية محلول مائي لثلاثي متيل الأمين أم محلول مائي لهيدروكسيد رباعي متيل الأمونيوم؟ ولماذا؟ (إرشاد: ما هو الأساس الرئيس في كل محلول؟).

4. قارن بين سلوك الأمينات الثلاثة، الأنيلين و N–متيل الأنيلين و N،N–ثنائي متيل الأنيلين تجاه كل من الكواشف التالية:

(أ) HCl الممدد
(ب) $HCl + NaNO_2$ (مائي)
(جـ) يوديد المتيل
(د) كلوريد بنزين السلفونيل + KOH (مائي)
(هـ) أنهيدريد الأسيتيك
(و) كلوريد البنزويل + البيريدين
(ز) ماء البروم

5. كرر المسألة 4 من أجل إتيل الأمين وثنائي إتيل الأمين وثلاثي إتيل الأمين.

6. أعط بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة المتوقعة من فعل (إذا كان ثمة فعل) نتريت الصوديوم وحمض هيدروكلوريك على:

(أ) بارا التولويدين
(ب) N،N–ثنائي إتيل الأنيلين
(جـ) نظامي بروبيل الأمين
(د) حمض السلفانيليك

(هـ) N–متيل الأنيلين (ز) '4،4–ثنائي أمينو ثنائي الفنيل

(و) 2–أمينو–3–متيل البوتان (ح) بنزيل الأمين

7. اكتب معادلات تفاعل سلفات بارا نترو بنزين الديازونيوم مع:

(أ) ميتا ثنائي أمينو البنزين (د) بارا الكريزول (ز) CuCN

(ب) H_2SO_4 الممدد و الساخن (هـ) KI (ح) HBF_4 ثم حرارة

(جـ) HBr + Cu (و) CuCl (ط) H_3PO_2

8. اذكر الكواشف وأي شروط خاصة ضرورية لتحويل كلوريد بارا تولوين الديازونيوم إلى:

(أ) التولوين (و) بارا فلورو التولوين

(ب) بارا الكريزول و $p\text{–}CH_3C_6H_4OH$ (ز) بارا التولونتريل و $p\text{–}CH_3C_6H_4CN$

(جـ) بارا كلورو التولوين (ح) 4–متيل–'4–(N،N–ثنائي متيل أمينو) آزو البنزين

(د) بارا برومو التولوين (ط) 2،4–ثنائي هيدروكسي–'4–متيل آزو البنزين

(هـ) بارا يودو التولوين

9. اكتب معادلات متوازنة وسمّ جميع المنتجات العضوية للتفاعلات التالية:

(أ) كلوريد نظامي البوتيريل + متيل الأمين

(ب) أنهيدريد الأسيتيك + N–متيل الأنيلين

(جـ) هيدروكسيد رباعي– نظامي بروبيل الأمونيوم + حرارة

(د) كلوريد إيزوالفاليريل + ثنائي إتيل الأمين

(هـ) هيدروكسيد رباعي متيل أمونيوم + حرارة

(و) ثلاثي متيل الأمين + حمض الأسيتيك

(ز) N،N–ثنائي متيل الأسيت أميد + HCl الممدد وفي الغليان

(ح) بنزأنيليد + NaOH المائي وفي الغليان.

(ط) فورمات المتيل + أنيلين

(ي) زيادة من متيل الأمين + الفوسجين ($COCl_2$)

(ك) $H_2SO_4 + NaNO_2 + m\text{–}O_2NC_6H_4NHCH_3$

(ل) الأنيلين + زيادة من Br_2 (مائي)

(م) ميتا التولويدين + زيادة من Br_2 (مائي)

(ن) بارا التولويدين + زيادة من Br_2 (مائي)

(س) بارا التولويدين + $HCl + NaNO_2$

(ع) $H_2SO_4 + HNO_3 + C_6H_5NHCOCH_3$

(ف) $H_2SO_4 + HNO_3 + p\text{–}CH_3C_6H_4NHCOCH_3$

(ص) $p\text{–}C_2H_5C_6H_4NH_2$ + زيادة كبيرة من CH_3I

(ق) البنز أنيليد + $Fe + Br_2$

10. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين أو التولوين أو الأغوال التي تمتلك أربع ذرات من الكربون أو أكثر قليلاً مستخدماً أي كواشف لاعضوية ضرورية:

(أ) 4–أمينو–2–برومو التولوين
(ب) 4–أمينو–3–برومو التولوين
(جـ) بارا أمينو بنزين سلفون الأنيليد (p–$H_2NC_6H_4SO_2NHC_6H_5$)
(د) بارا أمينو الأسيت أنيليد
(هـ) بارا نتروزو–N،N–ثنائي إتيل أنيلين
(و) حمض 4–أمينو–3–نترو البنزويك
(ز) 2،6–ثنائي برومو–4–ايزو بروبيل الأنيلين
(ح) بارا أمينو بنزيل الأمين
(ط) N–نتروزو–N–إيزو بروبيل الأنيلين
(ي) N–إيتيل–N–متيل نظامي فالير الأمين
(ك) نظامي هكسيل الأمين
(ل) 1–أمينو–1–فينيل البوتان
(م) أمينو الأسيت أميد
(ن) حمض الهيبّوريك ($C_6H_5CONHCH_2COOH$)

11. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن من البنزين أو التولوين وأي كواشف لاعضوية ضرورية لكل مما يلي:

(أ) المماكبات الستة لثنائي برومو التولوينات ، $CH_3C_6H_3Br_2$. (ملاحظة: قد يكون أحدها أصعب صنعاً من الآخرين).
(ب) المماكبات الثلاثة لحموض كلورو البنزويك، كل واحد منها مستقلاً عن الآخرين.
(جـ) المماكبات الثلاثة لبرومو فلورو البنزينات.

ارجع إلى التوجيهات الموجودة، وافترض أن مزيج مماكبات مركبات النترو يمكن فصله بالتقطير (انظر الفقرة 7.15).

12. أوجز جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات التالية من البنزين والتولوين وأي كواشف أليفاتية ولاعضوية ضرورية:

(أ) بارا فلورو التولوين
(ب) ميتا فلورو التولوين
(جـ) حمض بارا يودو البنزوئيك
(د) ميتا برومو الأنيلين
(هـ) حمض 3–برومو–4–متيل البنزوئيك
(و) حمض 2–برومو–4–متيل البنزوئيك
(ز) ميتا إتيل الفينول
(ح) 3،5–ثنائي برومو الأنيلين
(ط) 3–برومو–4–يودو التولوين
(ي) 2–أمينو–4–متيل الفينول
(ك) 2،6–ثنائي برومو يودو البنزين
(ل) 4–يودو–3–نتروتولوين
(م) حمض بارا هيدروكسي فنيل الأسيتيك
(ن) 2–برومو–4–كلورو التولوين
(س) 2،6–ثنائي برومو التولوين
(ع) 3،5–ثنائي برومو نترو البنزين

13. عندما يمزج حمض الأديبيك (حمض الهكسان ديويك) وسداسي ميتيلين ثنائي الأمين (1،6–ثنائي أمينو الهكسان) يتشكل ملح. يتحول هذا الملح عند تسخينه إلى النايلون–6،6 الذي هو مركب ذو وزن جزيئي عالٍ وله الصيغة ($C_{12}H_{22}O_2N_2$). (أ) اكتب الصيغة البنيوية للنايلون–6،6. ما صنف المركبات التي ينتمي إليها؟ (ب) اكتب المعادلة الكيميائية المعبرة عما يحدث عندما تصنع نقطة من حمض الهيدروكلوريك ثقباً في جوارب النايلون–6،6.

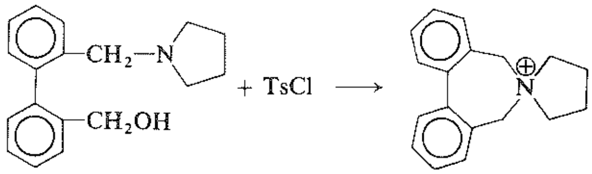
14. (أ) لقد عللت عطرية المركب الحلقي اللامتجانس، البيرول، في المسألة 10 (من مسائل نهاية الفصل 14). هل تستطيع، في ضوء إجابتك، اقتراح سبب لماذا يكون البيرول أساساً ضعيفاً جداً ($K_b \approx 2.5 \times 10^{-14}$) مقارنة مع الأمينات الأليفاتية (قيم K_b نحو10^{-3} إلى10^{-4}) أو حتى الأنيلين (K_b 10^{-10})؟

بيرول ($K_b \sim 10^{-14}$)

P بيرولدين e ($K_b \sim 10^{-3}$)

(ب) تحول الهدرجة الحفزية البيرول إلى المركب المشبع الموافق، البيرولدين، الذي يمتلك $K_b \approx 10^{-3}$. كيف تعلل هذه الزيادة الضخمة في الأساسية التي تحدثها الهدرجة؟

15. علل التفاعل التالي، موضحاً الدور الذي يقوم به كلوريد التوزيل.



16. إذا كان أيون هاليد موجوداً أثناء حلمهة أيون بنزين الديازونيوم أو بارا p–نترو بنزين الديازونيوم، فإنه لا يحصل على الفينول فقط، بل يحصل أيضاً على هاليد الأريل. وكلما كان تركيز أيون الهاليد أعلى كانت نسبة هاليد الأريل المستحصل أكبر. ولا يكون لوجود أيون الهاليد تأثير في سرعة تفكك أيون بنزين الديازونيوم، لكنه يسرع تفكك أيون بارا نترو بنزين الديازونيوم. (أ) اقترح آلية أو آليات لتعليل هذه الحقائق. (ب) ما هو العامل المسؤول عن التفاعلية العالية غير العادية لأيونات الديازونيوم في هذا التفاعل، وفي معظم تفاعلاتها فعلاً؟ (إرشاد: انظر الفقرة 8.5).

17. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة (غير التفاعلات الملونة مع المشعرات) تفيد في التمييز بين:

(أ) N–متيل الأنيلين و أورتو التولويدين

(ب) الأنيلين وحلقي هكسيل الأمين

(جـ) $n–C_4H_9NH_2$ و $(n–C_4H_9)_2NH$

(د) $(n–C_4H_9)_2NH$ و $(n–C_4H_9)_3N$

(هـ) $(CH_3)_3NHCl$ و $(CH_3)_4NCl$

(و) $C_6H_5NH_3Cl$ و $o–ClC_6H_4NH_2$

(ز) $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ و $(C_2H_5)_4NOH$

(ح) الأنيلين والأسيت أنيليد

(ط) $(C_6H_5NH_3)_2SO_4$ و $p–H_3NC_6H_4SO_3^-$

(ي) $ClCH_2CH_2NH_2$ و $CH_3CH_2NH_3Cl$

(ك) 2،4،6–ثلاثي نترو الأنيلين والأنيلين

(ل) $C_6H_5NHSO_2C_6H_5$ و $C_6H_5NH_3HSO_4$

اذكر بالضبط ماذا تفعل وماذا ترى.

18. اشرح الطرائق الكيميائية البسيطة لفصل المزائج التالية، مسترجعاً كل مكون بشكله النقي الأصلي:

(أ) ثلاثي إتيل الأمين

(ب) الإنيلين والأنيسول

(جـ) الستيرأميد وأوكتاديسيل الأمين

(د) $p\text{–}H_3N^+C_6H_4SO_3^-$ و $o\text{–}O_2NC_6H_4NH_2$

(هـ) $C_6H_5NHCH_3$ و $C_6H_5N(CH_3)_2$

(و) حمض نظامي الكابرونيك وثلاثي نظامي بروبيل الأمين وحلقي الهكسان

(ز) أورتو نترو التولوين وأورتو التولويدين

(ح) بارا إتيل الأنيلين وبروبيون الأنيليد

اذكر بالضبط ماذا تفعل وماذا ترى.

19. تغلي المركبات في كل من المجموعات التالية (أو تنصهر) ضمن مجال قليل من درجات الحرارة. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة تفيد في التمييز بين أفراد كل مجموعة:

(أ) الأنيلين وبنزيل الأمين و N،N–ثنائي متيل بنزيل الأمين

(ب) أورتو كلورو الأسيت أنيليد و 2،4–ثنائي أمينو كلورو البنزين

(جـ) N–إتيل البنزيل أمين وN–إتيل–N–متيل الأنيلين و β–فينيل الإتيل أمين وأورتو التولويدين

(د) الأسيت أنيليد وإتيل الأوكسامات ($C_2H_5OOCCONH_2$)

(هـ) بنزو النتريل و N،N–ثنائي متيل الأنيلين و الفورم أميد

(و) N،N–ثنائي متيل–ميتا–التولويدين ونترو البنزين وميتا التولونتريل

(ز) N–(ثانوي–بوتيل) بنزين السلفون أميد

بارا كلوروالأنيلين — أورتو نترو الأنيلين

N،N–ثنائي بنزيل الأنيلين — كلوريد بارا نترو البنزيل

2،4–ثنائي نتروالأنيلين — كلوريد بارا تولوين السلفونيل

N–إتيل–N–(بارا توليل)–بارا–تولوين السلفون أميد

اذكر بالضبط ماذا تفعل وماذا ترى.

20. يكون أوكسيم البنزوفينون، $C_{13}H_{11}ON$، ن.ا 141°س، مثل الأوكسيمات الأخرى ذواباً في NaOH المائي ويعطي لوناً مع كلوريد الحديد. وعندما يسخن مع الحموض فإنه يتحول إلى صلب A، $C_{13}H_{11}ON$، ن.ا 163°س، لا يكون ذواباً في NaOH المائي ولا في HCl المائي.

بعد التسخين المطول لـ A مع NaOH المائي ينفصل سائل B يجمع بالجرف بالبخار. ويسبب تحميض الباقي المائي ترسيب جسم صلب أبيض C، ن.ا 120 - 121°س.

يكون المركب B، ن.غ 184°س ذواباً في HCl الممدد. وعندما يثلج هذا المحلول الحمضي ثم يعالج على التوالي بـ $NaNO_2$ و β–النفتول يتشكل جسم صلب أحمر. يتفاعل B مع أنهيدريد الأسيتيك ويعطي مركباً ينصهر عند 112.5 - 114°س.

(أ) ما هي بنية A؟ (ب) يوضح تحول أوكسيم البنزوفينون إلى A تفاعلاً مرتبطاً باسم بكمان Beckmann. إلى أي صنف عام من التفاعلات ينبغي أن ينتمي هذا التحول؟ (جـ) اقترح سلاسل مرغوبة من الخطوات، أي واحدة منها كثيرة الشيوع في هذا التحول؟ (إرشاد: انظر الفقرتين 13.6 و 10.12). (د) ثمة مركبات أخرى، غير الحموض مثل حمض الكبريت، تحفز هذا التفاعل. كيف يمكن أن يؤدي PCl_5 هذا العمل؟ وكذلك كلوريد التوزيل؟ (هـ) ما هو

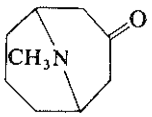
المنتج أو المنتجات الموافقة لـ A التي تتوقعها من تحول مماثل لأوكسيم الأسيتون؛ ولأوكسيم الأسيتوفينون؛ ولأوكسيم بارا نترو البنزوفينون؛ ولكيتوكسيم متيل نظامي البروبيل؟ كيف يجري تحديد هوية كل منتج من المنتجات في (هـ)؟ (و) يصنع الكابرولالكتام (المسألة 12، من مسائل نهاية الفصل 31) بالتفاعل السالف الذكر. بأي كيتون ينبغي أن تبدأ العملية؟

21. الكولين هو مكون من مكونات الفوسفوليبيدات (استرات فوسفاتية شبيهة بالدهون ولها أهمية بيولوجية عظيمة، الفقرة 9.33) ويمتلك الصيغة $C_5H_{15}O_2N$، وينحل بسهولة في الماء ويعطي محلولاً أساسياً قوياً. ويمكن تحضيره بتفاعل أوكسيد الإيتيلين مع ثلاثي متيل الأمين بوجود الماء. (أ) ما هي بنية الكولين المقبولة؟ (ب) ما هي البنية المقبولة لمشتقه الأسيتيلي، الأسيتيل كولين $C_7H_{17}O_3N$، ذي الأهمية في الوظيفة العصبية؟

22. النوفوكائين مخدر موضعي وهو مركب له الصيغة $C_{13}H_{20}O_2N_2$. وهو غير ذواب في الماء وفي NaOH الممدد، لكنه ذواب في HCl الممدد. وعند معالجته بـ $NaNO_2$ و HCl ومن ثم بـ β-النفتول فإنه يتشكل جسم صلب شديد التلوين. عندما يغلي النوفوكائين مع NaOH المائي فإنه ينحل ببطء. يخض المحلول القلوي مع الإيتر وتفصل الطبقتان. يؤدي تحميض الطبقة المائية إلى ترسيب جسم صلب أبيض D؛ ويؤدي الاستمرار في إضافة الحمض إلى عودة انحلال D. وعند عزل D وجد أنه يمتلك نقطة انصهار تبلغ 185 - 186°س والصيغة $C_7H_7O_2N$.
يترك تبخير طبقة الإتير سائلاً E له الصيغة $C_6H_{15}ON$. يذوب E في الماء معطياً محلولاً يحول عباد الشمس إلى اللون الأزرق. تعطي معالجة E بأنهدريد الأسيتات الصيغة $C_8H_{17}O_2N$ التي تكون غير ذوابة في الماء وفي الأساس الممدد لكنها ذوابة في HCl الممدد. وقد وجد أن E متماثل مع المركب المتشكل من فعل ثنائي إتيل الأمين في أوكسيد الإيتيلين.
(أ) ما هي بنية النوفوكائين؟ (ب) أوجز جميع الخطوات في الاصطناع الكامل للنوفوكائين من التولوين والكواشف اللاعضوية والأليفاتية المتاحة بسهولة.

23. مركب صلب G له الصيغة $C_{15}H_{15}ON$ وقد كان غير ذواب في الماء أو في HCl أو NaOH الممدد. بعد تسخين G مطولاً مع NaOH المائي لوحظ سائل H طافٍ فوق سطح المزيج القلوي. لا يتجمد H عند تبريده إلى درجة حرارة الغرفة؛ لقد جرف بالبخار وفصل. أدى تحميض المزيج القلوي بحمض الهيدروكلوريك إلى ترسب جسم صلب أبيض I. وقد كان المركب H ذواباً في HCl الممدد وتفاعل مع كلوريد بنزين السلفونيل وزيادة من KOH وأعطى جسماً صلباً، J، غير ذواب في الأساس.
المركب I، ن.ا 180°س، كان ذواباً في $NaHCO_3$ المائي ولا يحتوي على النتروجين. ما هي المركبات G و H و I و J؟

24. أعط بنى المركبات من K وحتى T:


$\xrightarrow{\text{إرجاع}}$ K($C_9H_{17}ON$ ،كحول)

K + حرارة $\longrightarrow$ L($C_9H_{15}N$)

L + CH_3I ،Ag_2O ثم $\longrightarrow$ M($C_{10}H_{19}ON$)

$M +$ حرارة $\longrightarrow N(C_{10}H_{17}N)$

$N + CH_3I$ ،Ag_2O ثم $\longrightarrow O(C_{11}H_{21}ON)$

$O +$ حرارة $\longrightarrow P(C_8H_{10})$

$P + Br_2 \longrightarrow Q(C_8H_{10}Br_2)$

$Q + (CH_3)_2NH \longrightarrow R(C_{12}H_{22}N_2)$

$R + CH_3I$ ،Ag_2O ثم $\longrightarrow S(C_{14}H_{30}O_2N_2)$

$S +$ حرارة $\longrightarrow T(C_8H_8)$

25. يتشكل حمض البانتوتينيك Pantothenic acid، $C_9H_{17}O_5N$، في تميم الإنزيم A (الفقرة 10.33) الأساسي لاستقلاب الكربوهيدرات والدهون. وهو يتفاعل مع NaOH الممدد ليعطي $C_9H_{16}O_5NNa$، ويتفاعل مع الكحول الإيتيلي ليعطي $C_{11}H_{21}O_5N$، ويتفاعل مع NaOH الساخن ليعطي مركباً Y (انظر لاحقاً) وحمض β-البروبيونيك. ونتروجينه ليس أساسياً. وقد اصطنع البانتوتينيك كما يلي:

إيزوالبوتير ألدهيد + فورم ألدهيد + $K_2CO_3 \longrightarrow U(C_5H_{10}O_2)$

$U + NaHSO_3$ ،KCN ثم $\longrightarrow V(C_6H_{11}O_2N)$

$V + H_2O$ ،H^+ ،حرارة $\longrightarrow [W(C_6H_{12}O_4)] \longrightarrow X(C_6H_{10}O_3)$

$X + NaOH$ (مائي)، تدفئة $\longrightarrow Y(C_6H_{11}O_4Na)$

X + β-أمينوبروبيونات الصوديوم ،H^+ ثم $\longrightarrow$ حمض البانتوتينيك $(C_9H_{17}O_5N)$

ما هي بنية حمض البانتوتينيك؟

26. مركب مجهول Z، احتوى على الكلور والنتروجين. يذوب بسهولة في الماء ويعطي محلولاً يحول عباد الشمس إلى الأحمر. وتعطي معايرة Z بأساس عياري مكافئ تعديلاً يبلغ 131±2. وعندما عولجت عينة من Z بـ NaOH المائي انفصل سائل؛ احتوى على النتروجين وليس الكلور. وأعطت معالجة السائل بحمض النتروزو ثم بـ β-النفتول راسباً أحمر. ما هو Z؟ اكتب معادلات جميع التفاعلات.

27. يعطي تفاعل نظامي بوتيل الأمين مع نتريت الصوديوم وحمض كلور الماء، النتروجين والمزيج التالي: كحول N-البوتيل 25%، كحول ثانوي-البوتيل 13%، 1-البوتن و 2-البوتن 37%، كلوريد نظامي الإتيل 5%، كلوريد ثانوي-البوتيل 3%. (أ) ما هو المركب المتوسط الأكثر قبولاً والمشترك لجميع هذه المنتجات، وكيف تشكل؟ (ب) أوجز التفاعلات المفسرة للمنتجات المختلفة.

28. تنبأ بالمنتجات العضوية من تفاعل: (أ) إيزو بوتيل الأمين مع حمض النتروزو، (ب) نيو بنتيل الأمين مع حمض النتروزو.

29. أي من المركبات التالية (إن وجد) يمكن أن يعطي كلاً من طيوف تحت الأحمر المبينة في الشكل 5.23؟

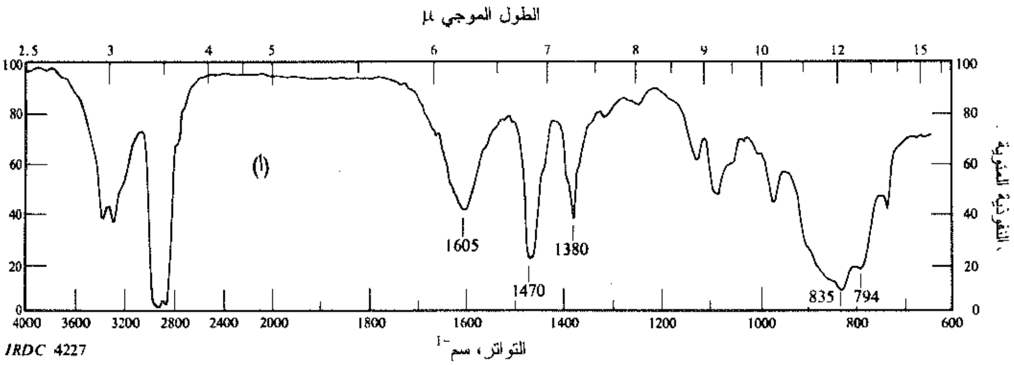
نظامي بوتيل الأمين	N،N-ثنائي متيل الفورم أميد
ثنائي إتيل الأمين	2-(ثنائي متيل أمينو) الإيتانول
N-متيل الفورم أميد	أورتو الأنيسيدين

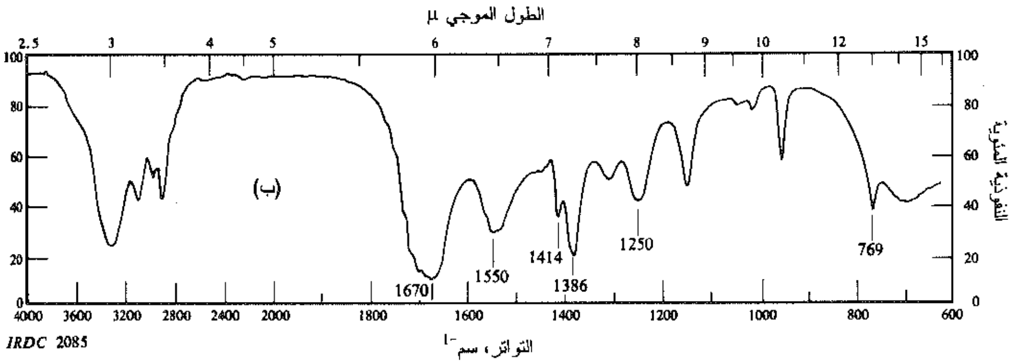
ميتا الأنيسيدين	N،N–ثنائي متيل–أورتو–التولويدين
الأنيلين	الأسيت أنيليد

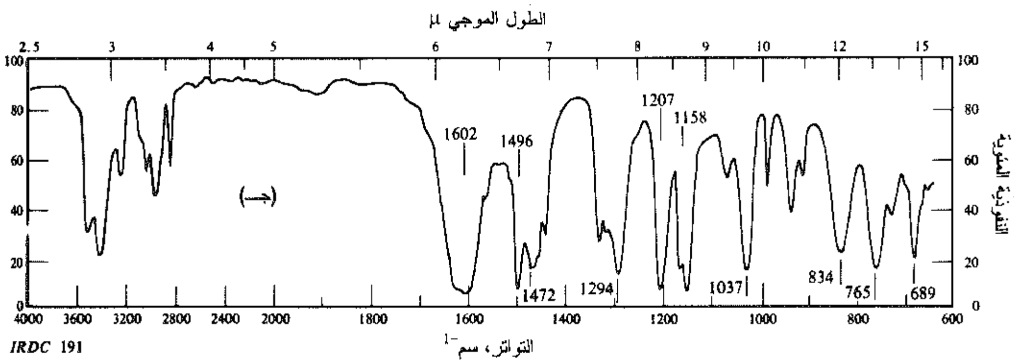
30. أعطِ بنية أو بنى تتوافق مع كل من أطياف NMR البروتوني المبينة في الشكل 6.23.

31. أعطِ بنية أو بنى تتوافق مع كل من أطياف CMR المبينة في الشكل 7.23.

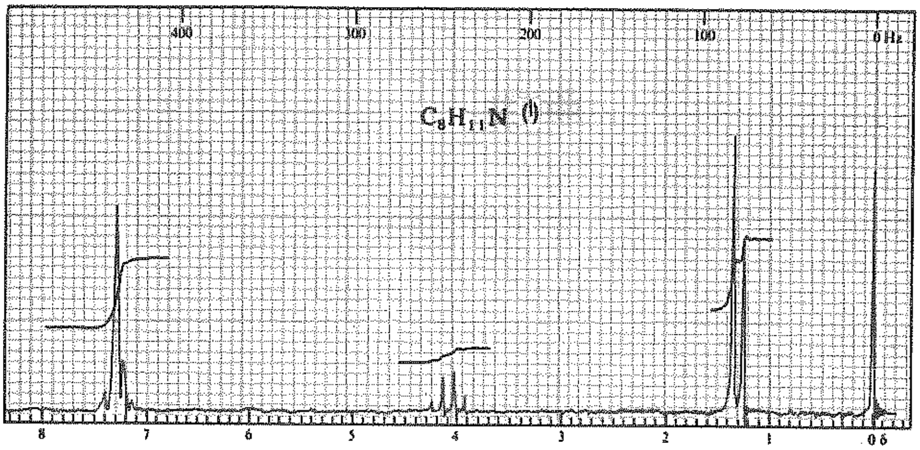
32. أعطِ بنى المركبات AA و BB و CC اعتماداً على أطياف تحت الأحمر لها (الشكل 8.23) وأطياف NMR البروتوني لها (الشكل 9.23).

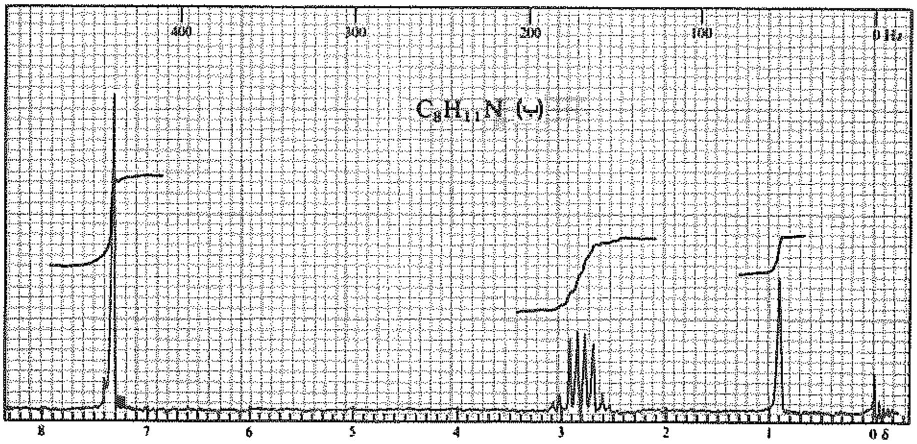


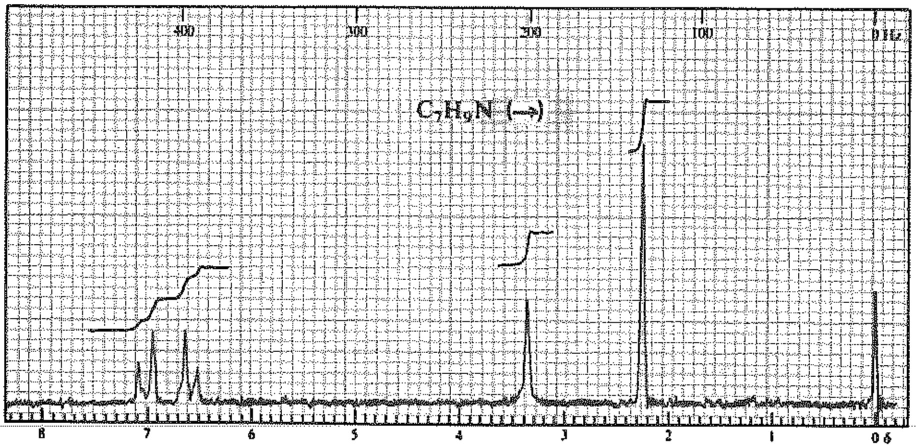




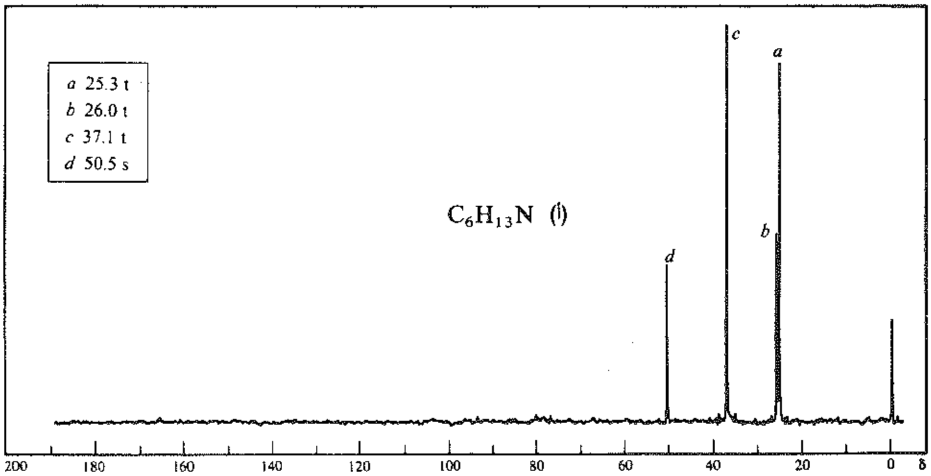
الشكل 5.23 : أطياف تحت الأحمر (للمسألة 29).



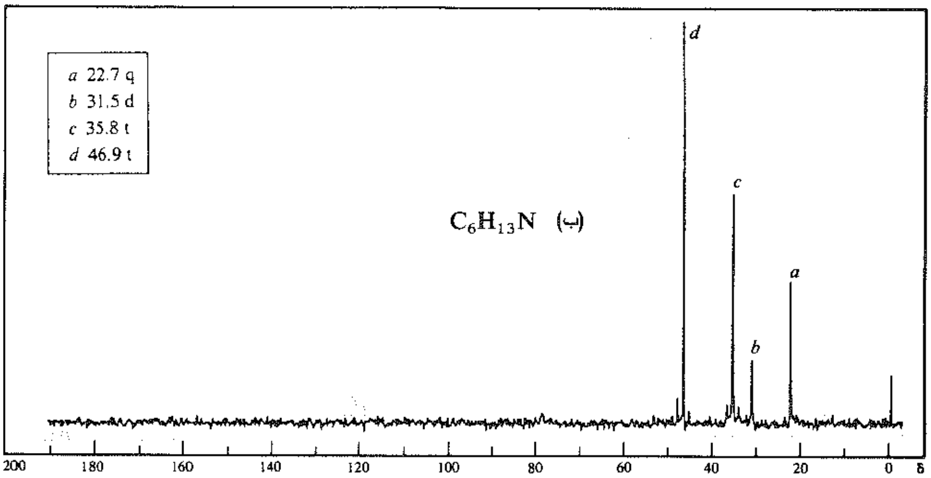




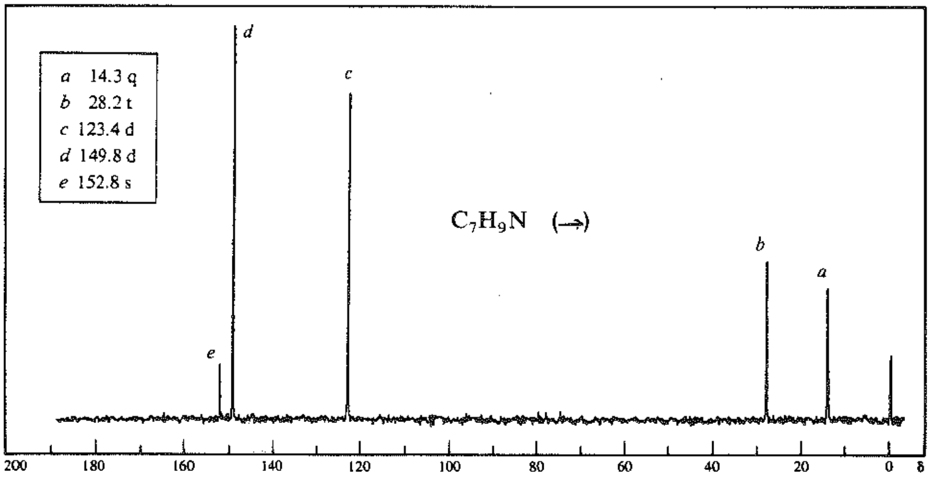
الشكل 6.23 : أطياف الطنين النووي المغناطيسي NMR البروتوني (للمسألة 30).



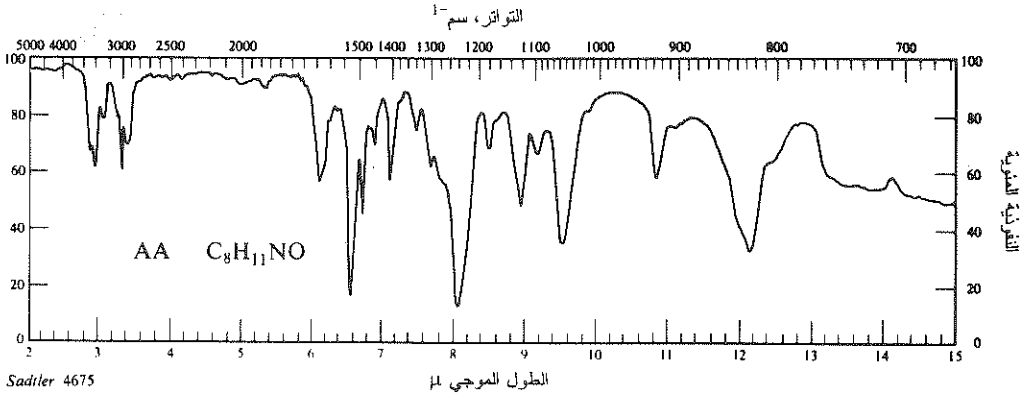
Sadtler 1833C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).

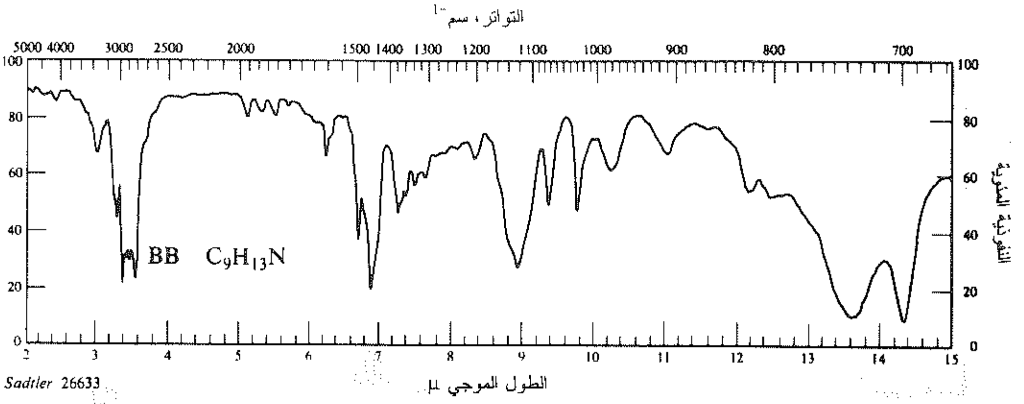


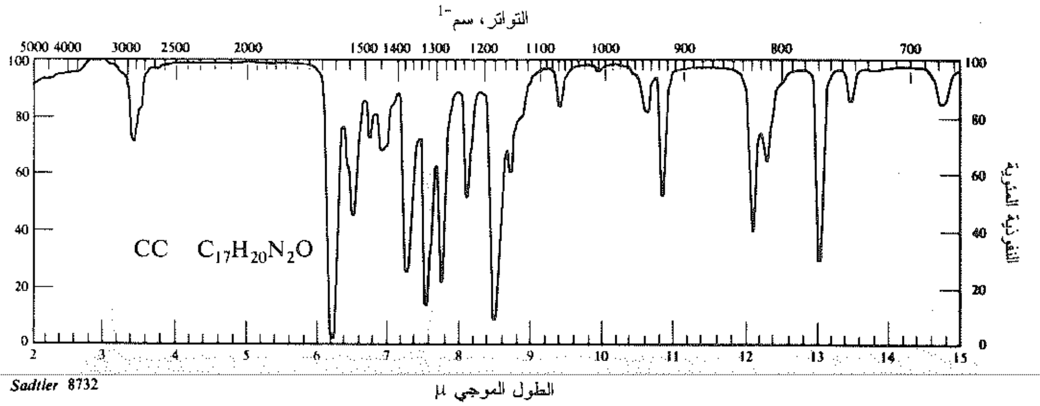
Sadtler 3072C © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad, Inc., (1977).



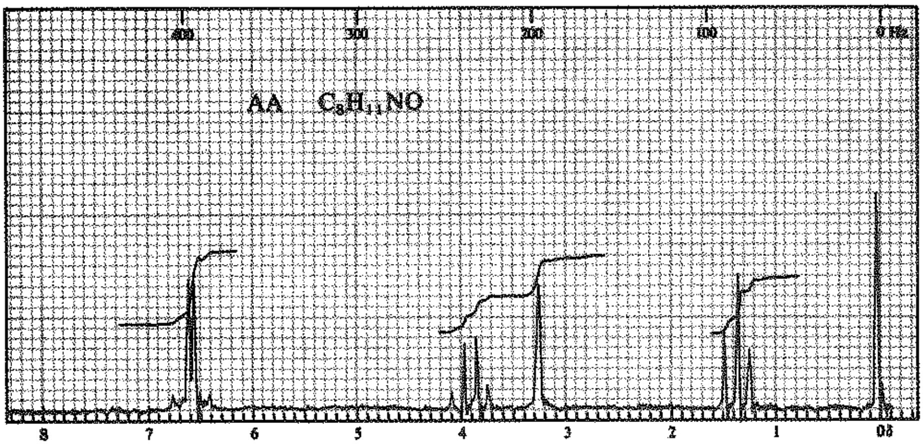
الشكل 7.23 : أطياف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني CMR (للمسألة 31).

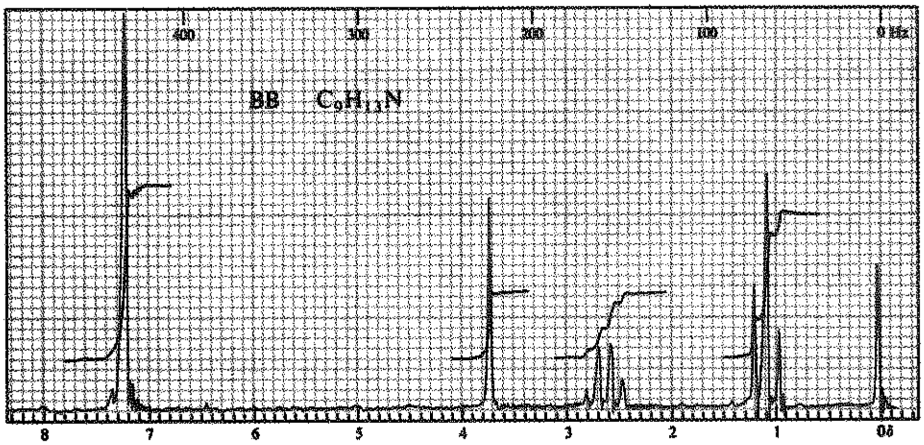


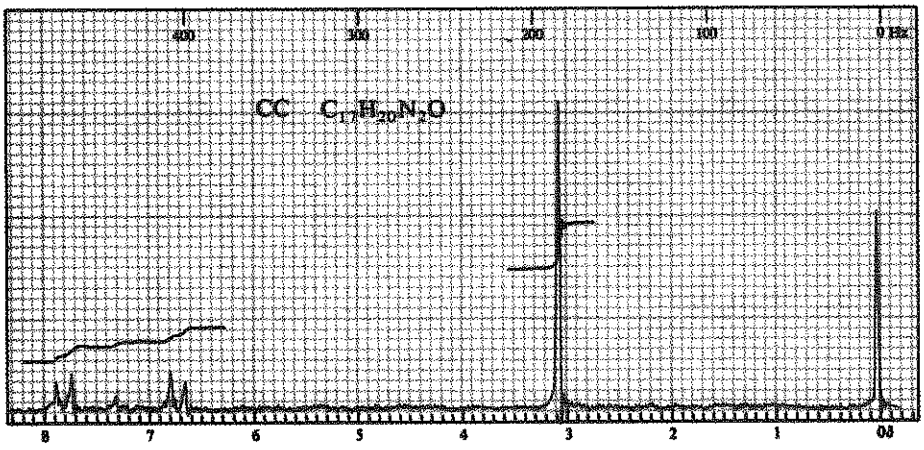




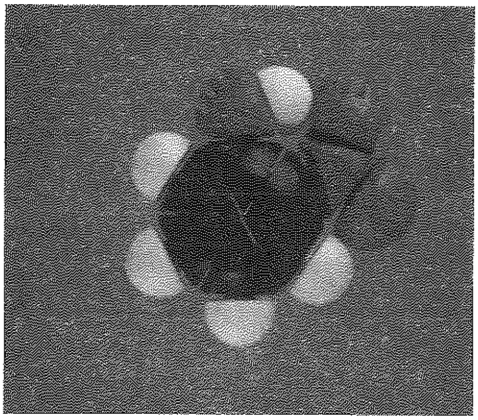
الشكل 8.23 : أطياف تحت الأحمر (للمسألة 32).







الشكل 9.23 : أطياف الطنين النووي المغناطيسي NMR البروتوني (للمسألة 32).



24

Phenols الفينــــــولات

1.24 البنية والتسمية Structure and nomenclature

الفينولات مركبات صيغتها العامة ArOH، حيث Ar فنيل، فنيل مستبدل، أو بعض زمر أريلية الأخرى (مثلاً، نفتيل، الفقرة 12.14). تختلف الفينولات عن الكحولات في امتلاكها زمرة OH– مرتبطة مباشرة إلى حلقة عطرية.

وتسمى الفينولات، عموماً بوصفها مشتقات لأبسط عنصر في الطائفة، الفينول. تعطى متيل الفينولات أسماء خاصة هي الكريزولات، وتسمى الفينولات، في بعض الأحيان، بوصفها مركبات ـ هيدروكسي.

الفينول | أورتو كلورو الفينول | ميتا الكريزول | حمض بارا هيدروكسي البنزويك

الكاتيول / أورتو ثنائي هيدروكسي البنزين | الريزوربينول / ميتا ثنائي هيدروكسي البنزين | الهيدروكينون / بارا ثنائي هيدروكسي البنزين | 2–النفتول / β–النفتول

تحتوي كل من الفينولات والكحولات على الزمرة OH–، وبالنتيجة فإن كلا الطائفتين تشابه بعضها الآخر إلى مدى محدود. وكما شاهدنا سابقاً، فإن كلاً من الكحولات والفينولات يمكنها أن تتحول إلى الإيترات والإسترات ولكن، وفي معظم الأحيان، تختلف خواص وتحضير كلا النوعين بحيث يستحقان تصنيفهما في طائفتين مختلفتين.

2.24 الخواص الفيزيائية Physical properties

تكون الفينولات الأبسط سوائل أو مواد صلبة ذات نقاط إنصهار ـ منخفضة. وبسبب الرابطة الهيدروجينية، فإنها تملك نقاط غليان مرتفعة تماماً (الجدول 1.24). يذوب الفينول، نفسه، جزئياً في الماء (9غ في كل 100غ ماء) وهذا

يرجع إلى تكوين رابطة هيدروجينية مع الماء، إن معظم الفينولات غير قابلة للذوبان في الماء فيما عـدا بعـض الحـالات التي توجد فيها زمر قادرة على إنتاج اللون، والفينولات نفسها عديمة اللون. على كل حال، وكما في حالـة الأمينـات، تتأكسد بسهولة إذا لم تنقى بحذر، حيث تتلون فينولات كثيرة بمنتجات الأكسدة.

الجدول 1.24 : الفينولات

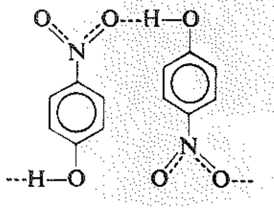
الاسم	ن. ا °س	ن. غ °س	الذوبانية غ/100 غ H_2O عند 25°س	K_a
الفينول	41	182	9.3	1.1×10^{-10}
أورتو الكريزول	31	191	2.5	0.63×10^{-10}
ميتا الكريزول	11	201	2.6	0.98×10^{-10}
p-الكريزول	35	202	2.3	0.67×10^{-10}
أورتو فلورو الفينول	16	152		15×10^{-10}
ميتا فلورو الفينول	14	178		5.2×10^{-10}
بارا فلورو الفينول	48	185		1.1×10^{-10}
أورتو كلورو الفينول	9	173	2.8	77×10^{-10}
ميتا كلورو الفينول	33	214	2.6	16×10^{-10}
بارا كلورو الفينول	43	220	2.7	6.3×10^{-10}
أورتو برومو الفينول	5	194		41×10^{-10}
ميتا برومو الفينول	33	236		14×10^{-10}
بارا برومو الفينول	64	236	1.4	5.6×10^{-10}
أورتو يودو الفينول	43			34×10^{-10}
ميتا يودو الفينول	40			13×10^{-10}
بارا يودو الفينول	94			6.3×10^{-10}
أورتو أمينو الفينول	174		1.7	2.0×10^{-10}
ميتا أمينو الفينول	123		2.6	69×10^{-10}
بارا أمينو الفينول	186		1.1	
أورتو نترو الفينول	45	217	0.2	600×10^{-10}
ميتا نترو الفينول	96		1.4	50×10^{-10}
بارا نترو الفينول	114		1.7	690×10^{-10}
2،4-ثنائي نترو الفينول	113		0.6	1000000×10^{-10}
2،4،6،-ثلاثي نترو الفينول (حمض البيكريك)	122		1.4	كبير جداً

نصادف قضية مهمة عند مقارنة الخواص الفيزيائية لمماكبات نـترو الفينـولات (الجـدول 2.24)، حيث نلاحـظ أن أورتو نترو الفينول يملك نقطة غليان منخفضة جداً وذوباناً في الماء أخفض بكثير من مماكباته، وهو الوحيد من الثلاثة الذي يمكن تقطيره بسهولة بالجرف البخاري. كيف يمكننا أن نفسر هذه الاختلافات؟

الجدول 2.24 : خواص نترو الفينولات

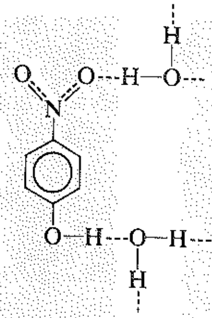
	ن.غ، °س عند 70مم	الذوبان غ/100غ H_2O	
أورتو نترو الفينول	100	0.2	متطاير بالبخار
ميتا نترو الفينول	194	1.35	غير متطاير بالبخار
بارا نترو الفينول	يتفكك	1.69	غير متطاير بالبخار

لندرس أولاً المماكبين ميتا وبارا. فهما يملكان نقطتي غليان عاليتين جداً بسبب الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات.



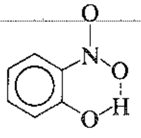
رابطة هيدروجينية بين الجزيئات

ويعزى الذوبان في الماء إلى تشكل رابطة هيدروجينية مع جزيئات الماء



ويعتمد التقطير بالبخار على كون المادة ذات ضغط بخار مناسب عند نقطة غليان الماء، وبتخفيـض ضغـط البخـار فإن الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات تمنع التقطير بالبخار للمماكبات ميتا وبارا.

ما هو الوضع للمماكب أورتو؟ يظهر فحص النمـاذج (الشـكل 1.24) أن زمرتـي NO_2 ــ وOH- تتوضعـان بشـكل صحيح تماماً لتشكل رابطة هيدروجينية داخل نفس الجزيء.



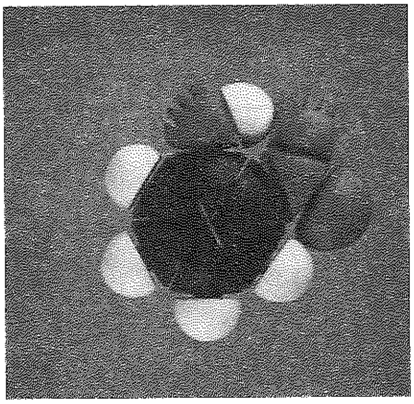
أورتو نترو الفينول

رابطة هيدروجينية جزيئية داخلية: تمخلب

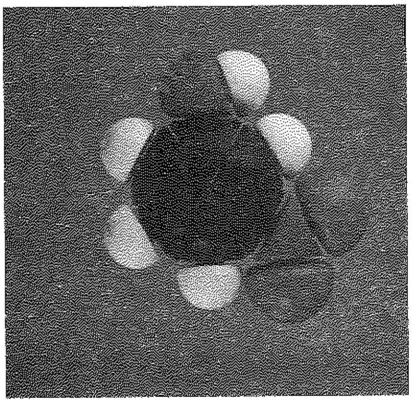
تحل هذه الرابطة الهيدروجينية الجزيئية الداخلية مكان الرابطة الهيدروجينية مع جزيئات الفينول الأخرى أو مع جزيئات الماء، لذلك، لا يملك أورتو نترو الفينول التطاير المنخفض الذي للسائل المرافق، ولا يتصف بخاصية الذوبان للمركب الذي يشكل روابط هيدروجينية مع الماء.

يدعى ربط الهيدروجين أو ذرة معدنية بين ذرتين لجزيء واحد **بالتمخلب chelating** (باليونانية الـ chele وهو المخلب) وكأمثلة على تمخلب المعادن انظر الكلوروفيل (الفقرة 1.30) والهيم (الفقرة 15.36) وخصوصاً الفقرة 5.29.

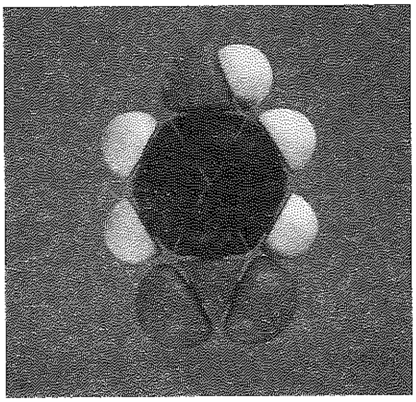
تنشأ الرابطة الهيدورجينية الجزيئية الداخلية عندما تسمح بنية المركب بذلك وسوف نتعرض إلى أمثلة أخرى وإلى تأثيراتها في الخواص الفيزيائية.



(أ)



(ب)



(جـ)

الشكل 1.24 : البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية: تتنافس الرابطة الهيدروجينية الجزيئية الداخلية مع الرابطة بين الجزيئات. نماذج من النترو فينولات (أ) أورتو، (ب) ميتا، (جـ) بارا. تتمركز الزمرتان NO_2– و OH– في موضع صحيح من أجل الرابطة الهيدروجينية الجزيئية الداخلية في المماكب أورتو لكن ليس في ميتا وبارا. يتصف المماكب أورتو بنقطة غليان أخفض وذوبان أقل في الماء بالمقارنة مع المماكبين الآخرين.

مسألة 1.24 فسر الملاحظات التالية: تكون عصائب امتصاص OH– في مطيافية تحت الأحمر (الفقرة 6.17) لمماكبات نترو الفينولات في الحالة الصلبة (أقراص KBr) وفي مذيب CH_3Cl كما يلي:

	KBr	$CHCl_3$
أورتو	3200 سم$^{-1}$	3200 سم$^{-1}$
ميتا	3330 سم$^{-1}$	3520 سم$^{-1}$
بارا	3325 سم$^{-1}$	3530 سم$^{-1}$

مسألة 2.24 في أي المركبات التالية تتوقع أن تتشكل رابطة هيدروجينية جزيئية داخلية: أورتو نترو الأنيلين، أورتو الكريزول، أورتو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك)، أورتو هيدروكسي البنز ألدهيد (ألدهيد ساليسيك)، أورتو فلورو الفينول، أورتو هيدروكسي بنزو النتريل؟

3.24 أملاح الفينولات Salts of phenols

الفينولات مركبات ذات حموضة واضحة، وتختلف من هذه الناحية كثيراً عن الكحولات التي تعد ذات حموضة أكثر ضعفاً من الماء. تحول الهيدروكسيدات المائية الفينولات إلى أملاحها، وتحول الحموض المعدنية هذه الأملاح ثانية إلى الفينولات الحرة. كما يمكننا أن نتوقع أن تتصف الفينولات وأملاحها بخواص ذوبانية متعاكسة حيث تذوب الأملاح في الماء ولا تذوب في المذيبات العضوية.

$$\underset{\text{لايذوب في الماء}}{\underset{\text{فينول (حمض)}}{ArOH}} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{يذوب في الماء}}{\underset{\text{ايون فينوكسيد (ملح)}}{ArO^-}}$$

تملك معظم الفينولات قيم K_a من رتبة 10^{-10}، لذلك فهي حموض أضعف وبشكل واضح من الحموض الكربوكسيلية (قيمة K_a نحو 10^{-5}). تكون معظم الفينولات أضعف من حمض الكربون. وبالتالي فهي تختلف عن الحموض الكربوكسيلية ولا تذوب في محاليل البيكربونات المائية. وبالفعل، فإن الفينولات تتحرر من أملاحها بشكل مناسب بتأثير حمض الكربون.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$\underset{\text{حمض أقوى}}{H_3CO_3} + \underset{\text{يذوب في الماء}}{ArO^-Na^+} \longrightarrow \underset{\text{لايذوب في الماء}}{\underset{\text{حمض أضعف}}{ArOH}} + Na^+HCO_3^-$$

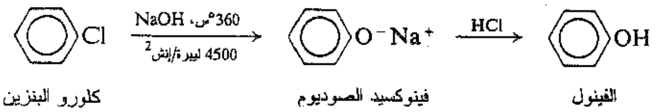
تعد قوة حموض الفينولات وقابلية ذوبان أملاحها في الماء مفيدة في التحليل والفصل. فالمادة غير الذوابة في الماء والذوابة في محاليل الهيدروكسيد المائية، ولكن ليس في البيكربونات المائية يجب أن تكون ذات حموضة أكبر من الماء ولكنها ذات حموضة أقل من الحموض الكربوكسيلية. وتعد المركبات التي حموضتها ضمن هذا المجال فينولات. يفصل الفينول عن المركبات غير الحمضية اعتماداً على قابلية ذوبانه في الأساس، ويفصل عن الحموض الكربوكسيلية اعتماداً على عدم قابليته للذوبان في البيكربونات.

مسألة 3.24 أوضح الفصل بالطرائق الكيميائية لمزيج من بارا الكريزول، حمض بارا التولويك، بارا التولويدين و بارا نترو التولوين. صف تماماً ماذا ستفعل وترى.

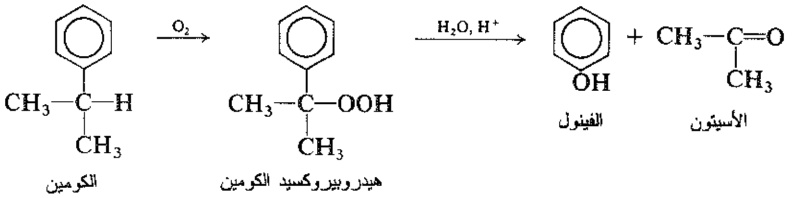
4.24 المصدر الصناعي Industrial source

تحضر معظم الفينولات صناعياً بنفس الطرائق التي نستخدمها في المختبر، هذه الطرائق مشروحة في الفقرة 7.24، على كل حال، هنالك طرائق خاصة للحصول على بعض هذه المركبات على نطاق تجاري بما فيها المركب الأكثر أهمية، وهو الفينول. وبالنسبة للكمية المنتجة يقع الفينول قرب القمة في قائمة المركبات العطرية الصنعية. ويستخدم بشكل رئيس في صناعة بوليمرات الفينول - فورم الدهيد (الفقرة 7.31).

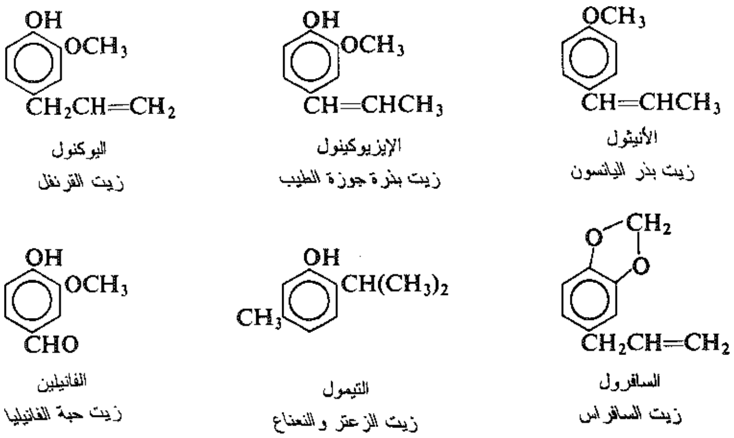
نحصل على كمية محدودة من الفينول، بالإضافة إلى الكريزولات من قطران الفحم الحجري (الفقرة 5.16)، ولكن معظم ما يصنع منه تقريباً. ينتج من إحدى عمليات الاصطناع المستخدمة وهي صهر بنزين سلفونات الصوديوم مع قلوي الفقرة (7.24)، ومن طريقة أخرى تدعى طريقة داو Dow حيث يترك كلورو البنزين ليتفاعل مع محلول ساخن من هيدروكسيد الصوديوم وعند درجة الحرارة 360°س وبالتشابه مع اصطناع الأنيلين من كلورو البنزين (الفقرة 7.22) فإن التفاعل وفق الطريقة الثانية يتضمن استبدال نوكليوفيلي تحت شروط لا تطبق عموماً في المختبر (الفقرة 4.26).



على كل حال يعتمد كل الفينول المصنوع هذه الأيام على طريقة أحدث تبدأ من الكومين Cumene، إيزوبروبيل البنزين. يتحول الكومين بالأكسدة بأكسجين الهواء إلى هيدروبيروكسيد الكومين، الذي يتحول بوجود محلول مائي حمضي إلى الفينول والأسيتون.



ومع إنتاج كمية كبيرة من الفينول كل عام، نحصل على مقدار ضخم من الأسيتون، وتعد هذه الطريقة المصدر الرئيس لهذا المركب أيضاً.



(تتضمن الآلية هنا خلفية نظرية جديرة بالاهتمام، وستدرس بالتفصيل في الفقرتين التاليتين).

مسألة 4.24 أوضح اصطناع الكومين من هيدروكربونات رخيصة ومتوافرة.

تفصل بعض الفينولات وإيتراتها الموافقة من الزيوت العطرية في نباتات مختلفة (وتدعى الزيوت العطرية، لأنها تحتوي على عطر ـ رائحة أو نكهته ـ تميز هذه النباتات).

5.24 إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات: الهجرة إلى الأكسجين المعوز للالكترونات

Rearrangement of hydroperoxides. Migration of electron-deficient oxygen

لننظر بقرب أكثر إلى اصطناع الفينول من هيدروبيروكسيد الكومين، مركزين اهتمامنا على المرحلة الثانية من الطريقة وهي تحول الهيدروبيروكسيد إلى فينول وأسيتون. ترتبط زمرة الفنيل إلى الكربون في الهيدروبيروكسيد وإلى الأكسجين في الفينول: ومن الواضح حصول إعادة ترتيب.

$$C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} C_6H_5-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-OH \xrightarrow{H_2O,\ H^+} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

إيزوبروبيل البنزين (الكومين) — هيدروبيروكسيد الكومين — الفينول — الأسيتون

صادفنا الإزاحات ‎-1،2 عند الكربون المعوز للالكترونات (الفقرة 22.5) وإلى النتروجين المعوز للالكترونات (الفقرة 15.22). وفي هذه المرة تتضمن إعادة الترتيب إزاحة ‎-1،2 إلى الأكسجين المعوز للالكترونات.

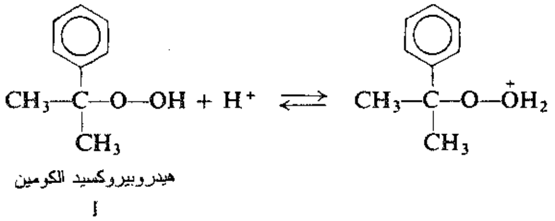
لنرى كيف نعتقد أن ذلك يحصل:

يحول الحمض (الخطوة 1) البيروكسيد I إلى البيروكسيد المبرتن، والذي يفقد (الخطوة 2) جزيء الماء مشكلاً مركباً متوسطاً يحوي الأكسجين فيه ستة الكترونات فقط. ينتج عن إزاحة ‎-1،2 لزمرة الفنيل من الكربون إلى الأكسجين المعوز للالكترونات (الخطوة 3) «الكربوكاتيون» II، الذي يتفاعل مع الماء منتجاً (الخطوة 4) مركب الهيدروكسي III. يتفكك المركب III وهو النصف كيتال (الفقرة 12.18) (الخطوة 5) معطياً الفينول والأسيتون.

تتضمن كل خطوة من التفاعل كيمياء تتفق مع ما هو مألوف لدينا تماماً: برتنة مركب هيدروكسي متبوعاً بتفارق تاركاً جسيماً معوزاً للالكترونات، إزاحة ‎-1،2 لذرة معوزرة للالكترونات وتفاعل كربوكاتيون مع ماء منتجاً مركب هيدروكسي، تفكك النصف أسيتال. نواجه عند دراسة الكيمياء العضوية أموراً جديدة كثيرة ولكن معظم ما يبدو لنا جديداً يتطابق مع سلوك الأنماط المألوفة.

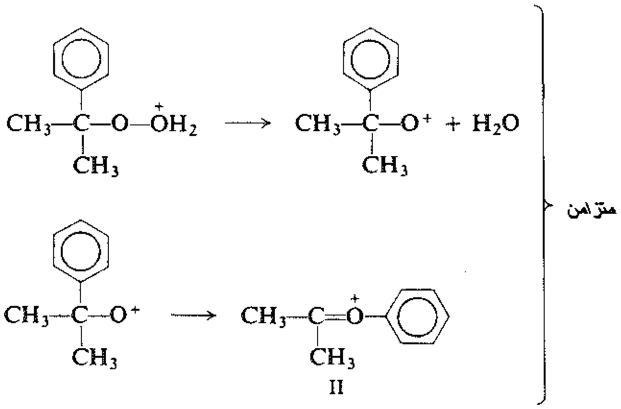
من المحتمل جداً أن تكون الخطوتان (2) و (3) متزامنتين، هجرة زمرة الفنيل يساعد على الدفع الخارجي (2،3) لجزيء الماء ونقول أن جزيء الماء فُقد بمساعدة الجوار anchimeric. دعمت هذه الآلية المقررة نفس الحجج والبراهين التي طبقناها في إعادة ترتيب هوفمان. (أ) من الصعب جداً تشكل مركب متوسط مستقر بشكل كبير يحتوي على أكسجين ذي ستة الكترونات فقط. (ب) هنالك دليل على أنه عند وجود مركب متوسط يجب أن يخضع إلى إعادة ترتيب بنفس السرعة التي يتشكل بها، وهذا يعني إذا كانت (2) و (3) خطوتين منفصلتين فإن (3) يجب أن تكون سريعة بالمقارنة مع (2). (جـ) تزداد سرعة التفاعل الكلية بوساطة متبادلات محررة للالكترونات في زمر الأريل المهاجرة.

(1)

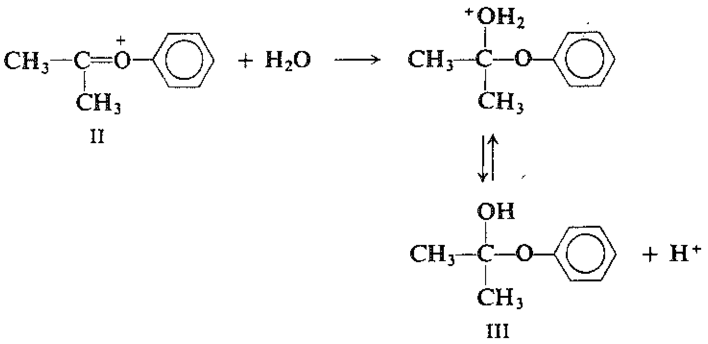


(2)

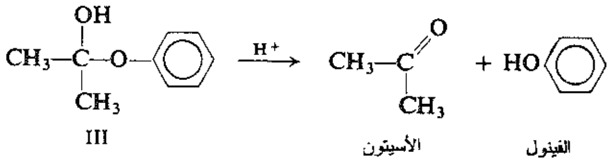
(3)



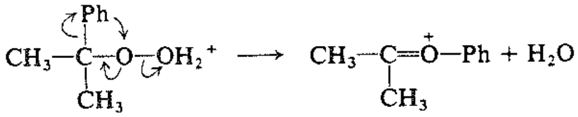
(4)



(5)



(2,3)



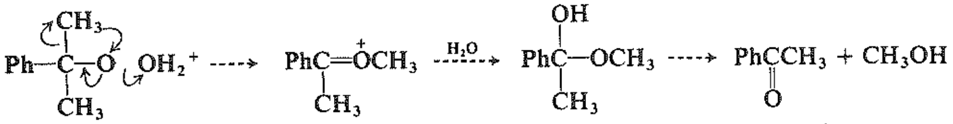
وبطريقة تشابه كمياً تأثير هذه الزمر في الاستبدال الالكتروفيلي العطري العادي. وبلا ريب فإن تأثير المتبادلات في سرعة التفاعل الإجمالي يحدث عن طريق التأثير في سرعة الهجرة وبالتالي فإن الهجرة يجب أن تحدث في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل. هذا يلغي إمكانية أن تكون الخطوة (3) سريعة، وهذا يقينا مع التفاعل (2،3).

مسألة 5.24 عندما نخضع α-فنيل إتيل الهيدروبيروكيسد $C_6H_5CH(CH_3)O\text{-}OH$ إلى إعادة ترتيب محفزة بحمض في $H_2{}^{18}O$، فإننا نستعيد هيدروبيروكسيد غير معاد الترتيب لا يحتوي الأكسجين ـ 18. معتمداً على دلائل أخرى، ماذا يدلنا ما وجدناه بشأن آلية التفاعل؟

6.24 إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات. قابلية الهجرة

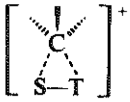
Rearrangement of hydroperoxides. Migratory aptitude

تسمح لنا إعادة ترتيب الهيدروبيروكسيدات برؤية أمور، لا تظهرها إعادة ترتيب هوفمان وهي أفضلية هجرة زمرة معينة على الأخرى، وبالتالي، فإننا نستطيع ملاحظة السرعة النسبية لهجرة ـ القابلية النسبية للهجرة ـ زمرتين، ليس من اختلاف سرعة التفاعل ولكن اختلاف المنتج الحاصل. فمثلاً، في هيدروبيروكسيد الكومين يمكن أن تهاجر إحدى الزمر الثلاث: الفنيل وزمرتا المتيل. فإذا هاجرت زمرة المتيل عوضاً عن الفنيل فيتوقع أن يعطى التفاعل الميتانول والأستيوفينون.

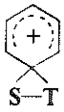


الميتانول الأستيوفينون
لا تحصل

يتشكل فعلياً الفينول والأسيتون كمياً، مما يبين أن زمرة الفنيل تهاجر بشكل أسرع من المتيل. وعموماً، يكون ذلك صحيحاً في الإزاحة ‎-1،2‎ حيث تملك زمر الأريل قابلية أكبر للهجرة بالمقارنة مع زمر الألكيل. ويمكننا معرفة سبب حدوث ذلك. ويجب أن تتضمن هجرة زمرة الألكيل حالة انتقالية تحتوي كربوناً خماسي التكافؤ (IV). من ناحية ثانية، تحدث هجرة زمرة الأريل عبر بنية من نمط أيون البنزينونيوم (V) وحالة انتقالية أو مركب متوسط فعلي. إن المسار (V) يقدم بوضوح طريقاً أسهل للهجرة بالمقارنة مع (IV).

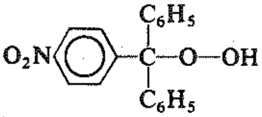


IV — هجرة الألكيل: كربون تكافؤ خماسي

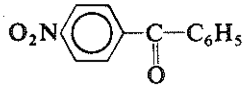


V — هجرة الأريل: أيون البنزونيوم

يمكن أن يحتوي الهدروبيروكسيد عدة زمر أريلية، وإذا كانت مختلفة، نلاحظ تنافساً في الهجرة فيما بينها أيضاً. وكما لوحظ في إعادة ترتيب هوفمان، فإن قابلية الهجرة النسبية لزمرة أريل تزداد بوجود متبادلات محررة للالكترونات وتنخفض بوجود متبادلات ساحبة للالكترونات. فمثلاً، عندما يعالج بارا نترو ثلاثي فنيل الهيدروبيروكسيد (VI) بحمض، فإنها تنتج حصراً الفينول وبارا نترو البنزوفنون (VII)، كما هو متوقع، حيث تكون هجرة الفنيل مفضلة على بارا نترو الفنيل.



VI



VII

لقد أشرنا سابقاً (الفقرة 17.22)، أنه من وجه نظر هجرة زمرة الأريل، فإن إعادة الترتيب تكون ببساطة استبدالاً الكتروفيلياً عطرياً مع الأكسجين المعوز للالكترونات الذي يقوم هنا بدور الالكتروفيل ويخضع البنزين إلى استبدال الكتروفيلي أسرع من نترو البنزين ولنفس السبب فإن الفنيل يهاجر بشكل أسرع من بارا نترو الفنيل.

مسألة 6.24 عندما يعالج بارا متيل بنزيل الهيدروبيروكسيد $p\text{-}CH_3C_6H_4CH_2O\text{-}OH$ مع حمض نحصل على بارا فنيل البنز ألدهيد (61%) وبارا الكريزول (38%) (أ) كيف يمكنك أن تفسر تشكل كل من هذين المركبين؟ ما هي المنتجات الأخرى التي من المفروض أن تتشكل؟ (ب) ماذا تبين المراديد النسبية للمنتجات العطرية؟

مسألة 7.24 ينتج عن معالجة للهيدروبيروكسيدين الأليفاتيين $RCH_2\ O\text{-}OH$ و $R_2CHO\text{-}OH$ بمحلول مائي لحمض منتجات عضوية وحيدة هي الألدهيدات والكيتونات. ما الاستنتاج الذي يمكن التوصل إليه بشأن قابلية الهجرة؟

مسألة 8.24 أثناء مرحلة الأكسدة في تفاعل أكسدة - بوررة هيدروجينية تتحول بورونات الألكيل إلى بورات الألكيل التي تتحمله إلى كحولات. لقد اقترح أن تشكل البورات يشمل الكاشف HOO^-.

$$H_2O_2 + OH^- \underset{}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} HOO^- + H_2O$$

$$R_3B + 3HOO^- \xrightarrow{(2)} (RO)_3B \xrightarrow{(3)} 3ROH$$

ثلاثي ألكيل البوران   بورات الألكيل

(أ) بيّن جميع الخطوات في الآلية المحتملة للخطوة (2) تشكل البورات. ما هي الكيمياء الفراغية المحتملة؟

(ب) تكون الكيمياء الفراغية (المسألة 11 من مسائل نهاية الفصل 13) النتيجة الإجمالية للكيمياء الفراغية للخطوتين أعلاه. وفي ضوء إجابتك على (أ) ما هي الكيمياء الفراغية المحتملة لخطوة البوررة الهيدروجينية؟

7.24 التحضير Preparation

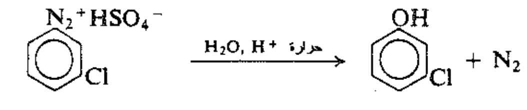
تحضر الفينولات في المختبر، عموماً، بإحدى الطرائق المبينة أدناه.

تحضير الفينولات

1. حلمهة أملاح الديازونيوم. نوقشت في الفقرة 15.23

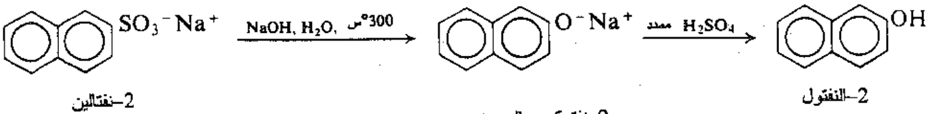
$$Ar\text{-}N_2^+ + H_2O \longrightarrow ArOH + H^+ + N_2$$

مثال:



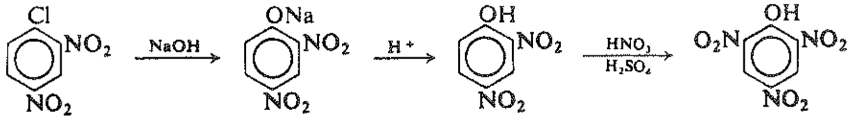
ميتا كلورو بنزين الديازونيوم سلفات الهيدروجين   ميتا كلورو الفينول

2. الصهر القلوي للسلفونات: نوقشت في الفقرة 7.24



2–نفتالين سلفونات الصوديوم   2–نفتوكسيد الصوديوم   2–النفتول β–النفتول

تستخدم طريقة حلمهة أملاح الديازونيوم إلى حد بعيد في صنع الفينولات، وهي المرحلة الأخيرة من طريقة صنعية تبدأ عموماً، بالنترتة (الفقرتان 12.23 و 15.23). وتستخدم بشكل محدود حلمهة هاليدات الأريل التي تحتوي على زمر ساحبة للالكترونات في الموضع أورتو وبارا بالنسبة للهالوجين (الفقرة 9.26)، ينتج 2،4-ثنائي نترو الفينول و 2،4،6-ثلاثي نترو الفينول وفق هذه الطريقة على نطاق واسع.



كلورو-2،4-ثنائي نترو البنزين　　2،4-ثنائي نتروفينوكسيد الصوديوم　　2،4-ثنائي نترو الفينول　　2،4،6-ثلاثي نترو الفينول (حمض البيكريك)

وتستخدم معالجة السلفونات مع قلوي عند درجة الحرارة العالية لإنتاج مشتقات النفتالين فقط.

8.24 التفاعلات Reactions

إضافة إلى الحموضة، فإن الخاصة الكيميائية المهمة الملفتة للنظر في الفينول هي التفاعلية العالية جداً للحلقة تجاه الاستبدال الالكتروفيلي. وتلعب الحموضة دوراً مهماً حتى في الاستبدال على الحلقة، ينتج عن تأين الفينول الزمرة O^--، والتي بسبب نشوء الشحنة السالبة الكاملة فإنها أكثر قوة حتى من الزمرة المحررة - للالكترونات OH-.

لاتخضع الفينولات فقط إلى تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي والتي تعد نموذجاً لمعظم المركبات العطرية، بل تخضع أيضاً إلى تفاعلات أخرى محتملة بسبب التفاعلية غير العادية للحلقة.

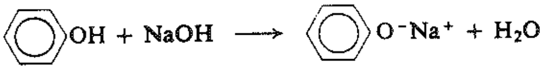
وسيتاح لنا الوقت الكافي لنختار بعض هذه التفاعلات.

تفاعلات الفينولات

1. الحموضة، تشكل الملح. نوقشت في الفقرتين 3.24 و 9.24.

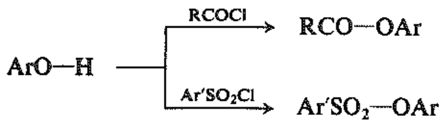
$$ArO{-}H + H_2O \rightleftharpoons ArO^- + H_3O^+$$

مثال:

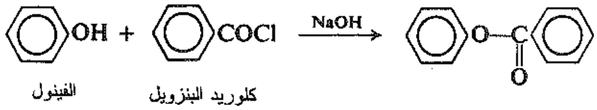


الفينول　　فينوكسيد الصوديوم

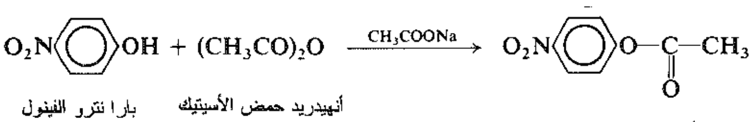
2. تشكل الإستر. نوقشت في الفقرات 8.20 و15.20 و10.24



مثال:

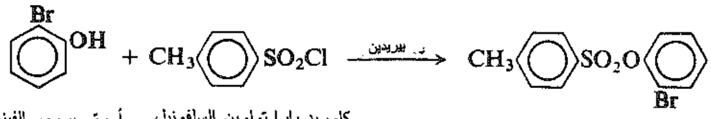


الفينول　　كلوريد البنزويل　　بنزوات الفينيل



بارا نترو الفينول   أنهيدريد حمض الأسيتيك

أسيتات بارا نترو الفنيل



أورتو برومو الفينول   كلوريد بارا تولوين السلفونيل

سلفونات أورتو برومو فنيل بارا التولوين

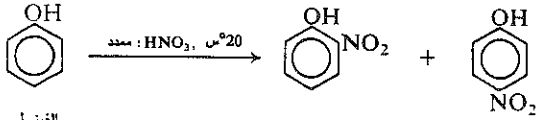
3. استبدال الحلقة: نوقشت في الفقرات 11.24 و13.24 و18.23

$-OH$ ، $-O^-$: تنشط بقوة وتوجه إلى الأورتو والبارا. في الاستبدال الالكتروفيلي العطري.

$-OR$: تنشط بقوة أقل من $-OH$.

(أ) النترتة: نوقشت في الفقرة 11.24.

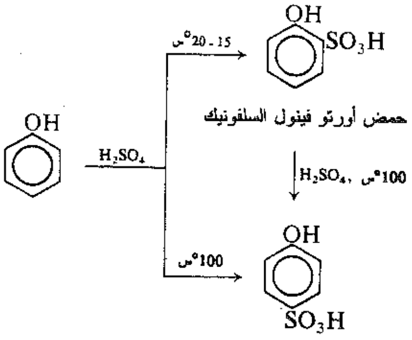
مثال:



الفينول   أورتو نترو الفينول   بارا نترو الفينول

(ب) السلفنة. نوقشت في الفقرة 11.24

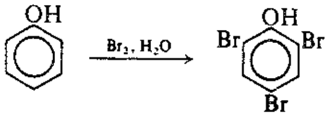
مثال:



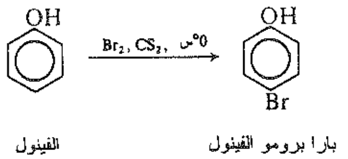
حمض بارا فينول السلفونيك

(جـ) الهلجنة. نوقشت في الفقرة 11.24

أمثلة:

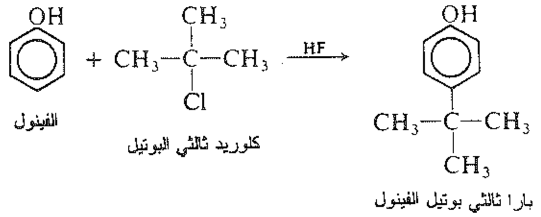


الفينول   6،4،2-ثلاثي برومو الفينول



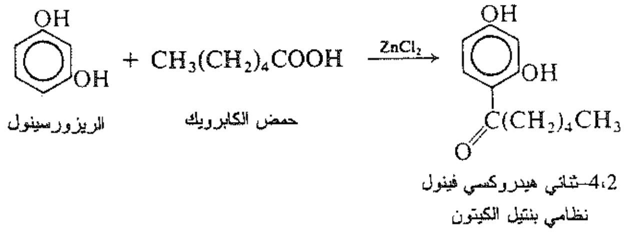
(د) ألكلة فريدل ـ كرافت. نوقشت في الفقرة 11.24.

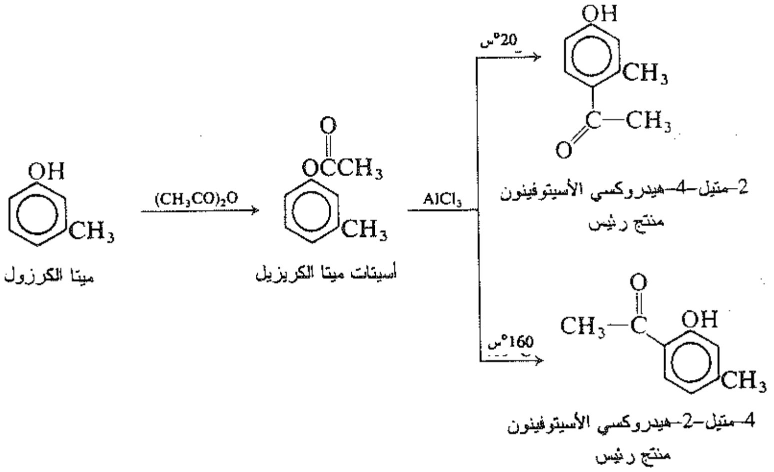
مثال:



(هـ) أسيلة فريدل ـ كرافت. إعادةترتيب فرايس Fries rearrangement. نوقشت في الفقرة 10.24.

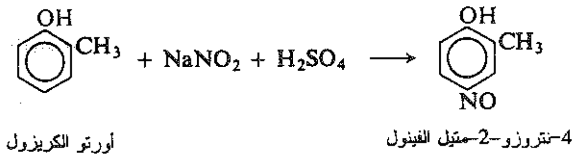
أمثلة:





(و) النترزة. نوقشت في الفقرة 11.24

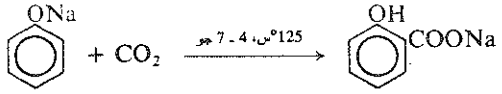
مثال:



(ز) التزواج مع أملاح الديازونيوم. نوقشت في الفقرتين 18.23 و11.24.

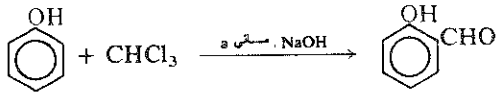
(ح) الكربنة. تفاعل كولب. نوقشت في الفقرة 12.24

مثال:



فينوكسيد الصوديوم — ساليسيلات الصوديوم (أورتو هيدروكسي بنزوات الصوديوم)

(ط) تشكل الألدهيد. تفاعل ريمر - تيمان. نوقشت في الفقرة 13.24.



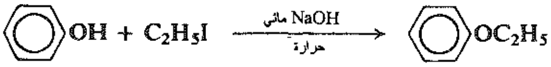
الفينول — الكلوروفورم — ألدهيد الساليسيل (أورتو هيدروكسي البنزألدهيد)

(ي) التفاعل مع الفورم ألدهيد: نوقش في الفقرة 7.31.

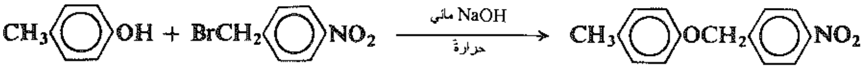
4. تشكل الإيتر. اصطناع ويليامسون. نوقشت في الفقرة 14.24

$$ArO^- + R{-}X \longrightarrow ArO{-}R + X^-$$

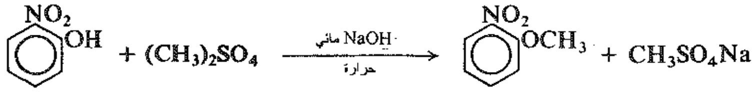
أمثلة:



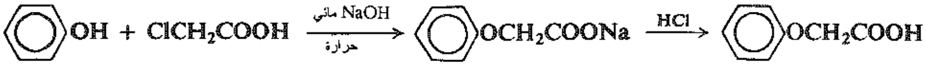
الفينول — يوديد الإتيل — إتيل فنيل الإيتر



بارا الكريزول — بروميد بارا نترو البنزيل — بارا نترو بنزيل بارا توليل الإيتر



أورتو نترو الفينول — سلفات الميتل — أورتو نترو الأنيسول (متيل أورتو نترو فنيل الإيتر)



الفينول — كلورو حمض الأسيتيك — حمض فينوكسي الأسيتيك

9.24 حموضة الفينولات Acidity of phenols

تتحول الفينولات إلى أملاحها بالهيدروكسيدات المائية، ولكن ليس بالبيكربونات المائية. وتتحول الأملاح إلى فينولات بالحموض المعدنية المائية أو الحموض الكربوكسيلية، أوحمض الكربون.

$$ArOH + OH^- \longrightarrow ArO^- + H_2O$$

حمض أقوى　　　　　　　　حمض أضعف

$$ArO^- + H_2CO_3 \longrightarrow ArOH + HCO_3^-$$

حمض أقوى　　　　　　　　حمض أضعف

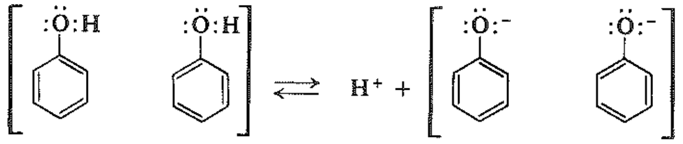
لذلك يجب أن تكون الفينولات حموضاً أقوى بكثير من الماء، ولكنها حموضاً أضعف بكثير من الحموض الكربوكسيلية. يظهر ذلك بالفعل الجدول 1.24: تملك معظم الفينولات قيم K_a من رتبة 10^{-10} بينما تملك الحموض الكربوكسيلية قيماً لـ K_a من رتبة 10^{-5}.

وعلى الرغم من أنها أضعف من الحموض الكربوكسيلية، فإن الفينولات أكثر حموضة بشكل كبير من الكحولات التي تملك قيم K_a من رتبة 10^{-16} إلى 10^{-18}. كيف يحدث أن تكون زمرة الـ OH– المرتبطة إلى حلقة عطرية أكثر حموضة بكثير من الـ OH– المرتبطة إلى زمرة ألكيلية؟ نجد الجواب عند تفحص البنى المتضمنة. وكالمعتاد ستفترض أن الفروق في الحموضة ناتجة عن الفروق في استقرار المتفاعلات والمنتجات (الفقرة 12.19).

لندرس بنى المتفاعلات والمنتجات عند تأين الكحول والفينول. نرى أنه يمكن تمثيل كل من الكحولات وأيون الألكوكسيد على نحو مرضٍ في بنية وحيدة. يحتوي الفينول وأيون الفينوكسيد على حلقة بنزينية لذلك يجب أن تتهجن حسب بنى كيكوليه I و II و III و VI. من المفترض أن هذا الطنين يثبت إلى نفس المدى كلاً من الجزيء والأيون فهو يخفض محتوى الطاقة لكل بنية بنفس العدد من الكيلو حريرات لكل مول، لذلك فهو لا يؤثر في الفرق في محتوييهما الطاقيين، وإذا لم يكن هنالك عوامل أخرى متضمنة، عندئذ، يمكننا توقع أن تكون حموضة الفينول من نفس رتبة حموضة الكحول.

$$R{-}\ddot{O}{:}H \rightleftharpoons H^+ + R{-}\ddot{O}{:}^-$$

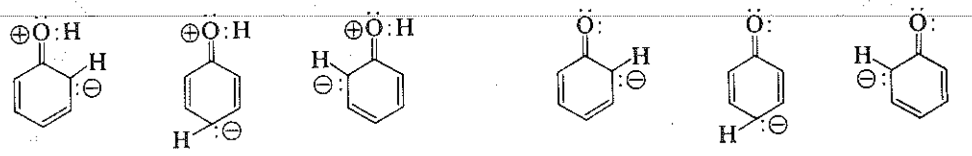
الكحول　　　　　　　　أيون الكوكسيد



I　　II　　III　　IV

الفينول　　　　　　　　أيون فينوكسيد

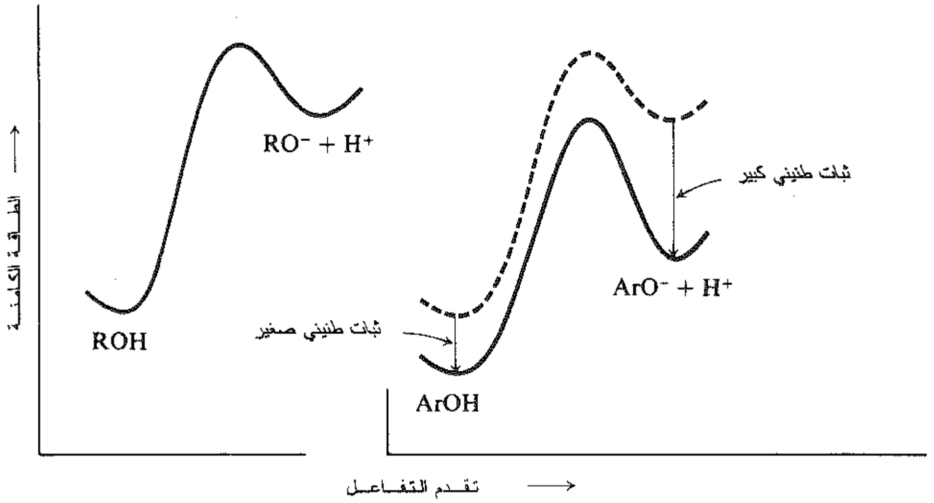
على كل حال، هنالك بنى إضافية يمكن دراستها. يستطيع الأكسجين ذو الخواص الأساسية أن يتشارك مع أكثر من شفع الكتروني في الحلقة، ويشار إلى ذلك بمساهمة البنى V ـ VII للفينول و VIII ـ X لأيون الفينوكسيد.



V　　VI　　VII　　VIII　　IX　　X

فينول　　　　　　　　أيون فينوكسيد

الآن، هل تتصف هاتان المجموعتان من البنى بنفس الأهمية؟ تحمل البنى V–VII للفينول شحناً موجبة وسالبة، وتحمل البنى VIII – X للفينوكسيد شحنة سالبة فقط. ولما كان من الواجب بذل طاقة لفصل الشحنات المتعاكسة لذلك فإن بنى الفينول تحتوي على طاقة أكبر لذلك تكون أقل استقراراً من بنى أيون الفينوكسيد (صادفنا سابقاً تأثير الشحن على الاستقرار في الفقرة 12.19) ويكون التأثير النهائي للطنين استقرار أيون الفينوكسيد إلى مدى أكبر من الفينول، وبالتالي، ينزاح التوازن باتجاه التأين وتصبح K_a أكبر للكحول (الشكل 2.24).



الشكل 2.24 : البنية الجزيئية ومدى التوازن. ينتج الفينول أيوناً مستقراً طنينياً، وحموضة أقوى من الكحول. (جعل الرسم البياني متوازناً لسهولة المقارنة)

رأينا سابقاً (الفقرة 3.23) أن الأمينات العطرية أسس أضعف من الأمينات الأليفاتية، حيث أن الطنين يجعل الأمين الحر مستقراً إلى مدى أكبر بالمقارنة مع ما يحدث مع الأيون. لدينا، هنا حالة معاكسة تماماً حيث تعد الفينولات حموضاً أقوى من مثيلاتها الأليفاتية، الكحولات، لأن الطنين يجعل الأيون مستقراً إلى حد أكبر من الفينول الحر. (فعلياً، فإن الطنين مع الحلقة يبذل بالطبع نفس التأثير في كلتا الحالتين، فهو يثبت وبالتالي يضعف الأساس: الأمين أو أيون الفينوكسيد).

نرى من الجدول 1.24 أن المتبادلات الجاذبة ـ للالكترونات مثل X– أو NO_2 ـ تزيد من حموضة الفينولات، والمتبادلات المحررة للالكترونات مثل CH3 ـ تنقص من الحموضة. لذلك، فالمتبادلات التي تؤثر في حموضة الفينولات تؤثر في حموضة الحموض الكربوكسيلية وبنفس الطريقة (الفقرة 14.19) وبالطبع تكون هذه الطريقة معاكسة تماماً لتأثير الزمر في أساسية الأمينات (الفقرة 4.23). تميل المتبادلات الجاذبة ـ للالكترون إلى بعثرة الشحنة السالبة لأيون الفينوكسيد، بينما تميل المتبادلات المحررة للالكترونات إلى زيادة كثافة الشحنة.

مسألة 9.24 كيف تفسر حقيقة أن 2،4–ثنائي نترو الفينول و 2،4،6–ثلاثي نترو الفينول بخلاف العديد من الفينولات الذوابة في المحاليل المائية لبيكربونات الصوديوم؟

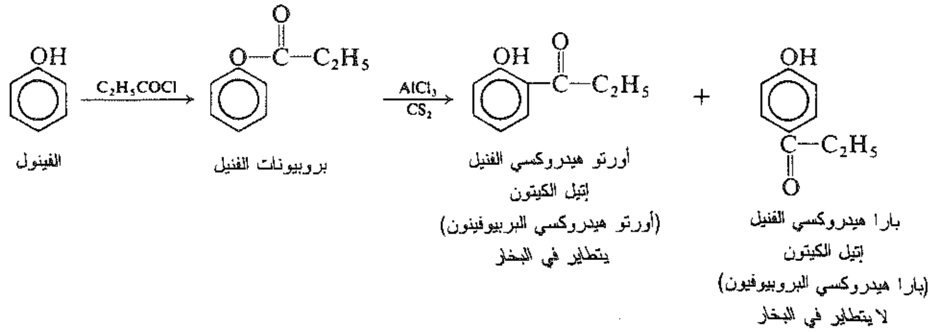
يمكننا أن نرى أن الزمرة المرتبطة إلى حلقة عطرية تؤثر في وضع التوازن في التفاعلات العكوسة بنفس الطريقة التي تؤثر فيها على السرعة في التفاعلات اللاعكوسة. تفضل الزمر المحررة ـ للالكترونات التفاعلات التي تصبح فيها الحلقة أكثر إيجابية، كما في الاستبدال الالكتروفيلي أو عند تحول الأمين إلى ملحه. وتفضل الزمر الساحبة للالكترونات التفاعلات التي تجعل الحلقة أكثر سلبية، كما في الاستبدال النوكليوفيلي (الفصل 26) أو عند تحول الفينولات أو الحمض إلى ملحه.

10.24 تشكل الإسترات. إعادة ترتيب فرايس Ester formation. Fries rearrangement

تتحول الفينولات، عادة إلى إستراتها بفعل الحموض، كلوريدات الحموض، أو الأنهيدريدات كما نوقشت في الفقرات 16.19، 8.20 و 15.20.

> **مسألة 10.24** تنبأ بمنتجات التفاعل بين بنزوات الفنيل ومول واحد من البروم بوجود الحديد.

عندما تسخن إسترات الفينول مع كلوريد الألمنيوم، تهاجر زمرة الأسيل من الأكسجين الفينولي إلى الموضع أورتو أو بارا من الحلقة، وبالتالي ينتج الكيتون. يدعى هذا التفاعل إعادة ترتيب فرايس، ويستعمل، غالباً، عوضاً عن الطريقة المباشرة للأسيلة لاصطناع الكيتونات الفينولية. على سبيل المثال:



في بعض الحالات، على الأقل، يظهر أن إعادة الترتيب تتضمن تولد أيون الأسيليوم، RCO^+، الذي يهاجم الحلقة وفقاً لتفاعل أسيلة فريدل ـ كرافت.

> **مسألة 11.24** يمكن غالباً فصل مزيج من المماكبات أورتو وبارا الناتجة عن إعادة ترتيب فرايس بالتقطير بالبخار حيث يتقطر المماكب أورتو فقط. كيف تفسر ذلك

11.24 استبدال الحلقة Ring substitution

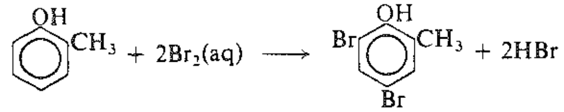
كما في زمر الأمينو، فإن الزمر الفينولية تنشط بقوة الحلقات العطرية تجاه الاستبدال الالكتروفيلي، وجوهرياً بنفس الطريقة. وتكون المركبات المتوسطة مختلفة تماماً عن الكربوكاتيونات إذ هي هنا أيونات أوكسونيوم (مثل I و II)، وتتوضع بحيث تحيط بكل ذرة (ماعدا الهيدروجين) ثمانية الكترونات كاملة، تتشكل بسرعة أكبر بشكل هائل من تشكل الكربوكاتيونات المشتقة من البنزين نفسه. ينتج عن الهجوم على أيون الفينوكسيد مركباً متوسطاً أكثر استقراراً وأكثر سرعة في التشكل، يقود إلى كيتون غير مشبع (مثل III و IV).

I　　II　　III　　IV

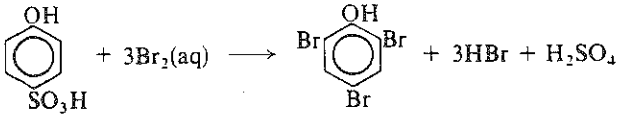
وفي حالة الفينولات، وكما في الأمينات، يجب أخذ احتياطات خاصة لمنع الاستبدال المتعدد والأكسدة.

ينتج عن معالجة الفينولات في محاليل مائية من البروم استبدالاً لكل الهيدروجينات في المواضع أورتو أو بارا حتى الزمرة OH– ويمكن أن تسبب هذه المعالجة استبدالاً لبعض الزمر.

فمثلاً:

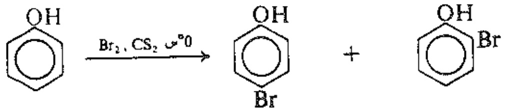


أورتو الكريزول　　6،4–ثنائي برومو–2–ميثيل الفينول



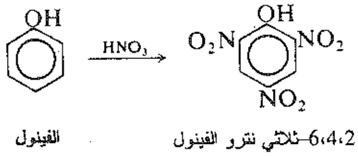
حمض بارا فينول السلفونيك ،　　6،4،2–ثلاثي برومو الفينول

تجري تفاعلات الهلجنة في مذيبات منخفضة القطبية، مثل الكلوروفوم أو ثنائي كبريت الكربون ويكون التفاعل محدوداً في المنتجات أحادية الهلجنة. فمثلاً:



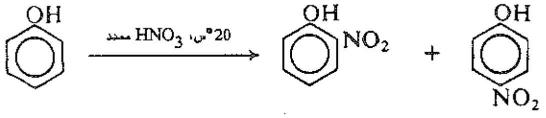
الفينولF　　بارا برومو الفينول منتج رئيس　　أورتو برومو الفينول

يتحول الفينول بوجود حمض النتريك المركز إلى 6،4،2–ثلاثي نترو الفينول وتترافق النترتة بأكسدة واضحة:



الفينول　　6،4،2–ثلاثي نترو الفينول

وللحصول على أحادي نترو الفينولات، فإنه من الضروري استخدام حمض نتريك ممدد في درجة حرارة منخفضة، وهي في مثل هذه الشروط يكون المردود ضعيفاً. (تفصل المنتجات المتماكبة بسهولة بالتقطير بالبخار، لماذا؟).



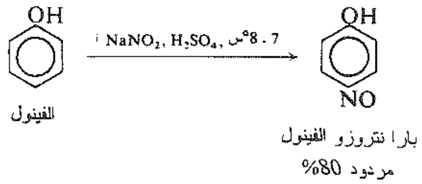
الفينول　　أورتو نترو الفينول مردود 40%　　بارا نترو الفينول مردود 13%

مسألة 12.24 يمكن تحضير حمض البيكريك بمعالجة حمض 4،2-ثنائي سلفونيك الفينول مع حمض النتريك (أ) أوضح بالتفصيل الآلية التي تبين كيفية حدوث ذلك (ب) ما هي ميزة هذه الطريقة في الاصطناع عن النترتة المباشرة للفينول.

يمكن تحضير ألكيلات الفينول بألكلة فريدل - كرافت للفينولات ولكن المردود يكون، غالباً، ضعيفاً. على الرغم من أن الكيتونات الفينولية تصنع من الأسيلة المباشرة للفينولات، ولكنها تحضر غالباً وفق خطوتين حسب إعادة ترتيب فرايس (الفقرة 10.24).

مسألة 13.24 يعتمد ناتج سلفنة الفينول على درجة حرارة التفاعل: أورتو - رئيس عند 15 – 20°س وبارا رئيس عند 100°س. وفور تشكلها فإن حمض أورتو فينول السلفونيك يتحول إلى المماكب بارا بوجود حمض الكبريت عند 100°س. كيف تفسر هذه الحقائق؟ (إرشاد: انظر الفقرة 23.11).

إضافة إلى ذلك، تخضع الفينولات إلى عدد من التفاعلات الأخرى التي تتضمن استبدالاً الكتروفيلياً أيضاً، وتكون هذه التفاعلات ممكنة فقط بسبب التفاعلية العالية الخاصة بالحلقة. يحول حمض نتروزو الفينولات إلى نتروزو الفينولات:



والفينولات واحدة من الأنواع القليلة من المركبات التي تملك تفاعلية كافية لتخضع إلى هجوم من أيون النترونيوم NO^+ الالكتروفيلي الضعيف.

مسألة 14.24 تتأكسد الزمرة N- بسهولة إلى الزمرة NO_2- بوجود حمض النتريك. اقترح طريقة أفضل لاصطناع *p*-نترو الفينول عوضاً عن الطريقة المعطاة سابقاً في هذه الفقرة.

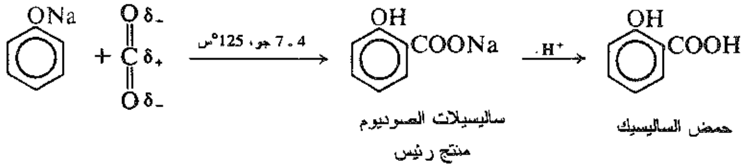
وكما رأينا، فإن حلقة الفينول تملك تفاعلية بشكل كافٍ لتخضع إلى هجوم من أملاح الديازونيوم لتشكيل مركبات آزو. سيناقش هذا التفاعل بالتفصيل في الفقرة 18.23.

12.24 تفاعل كولب. اصطناع الحموض الفينولية

Kolbe reaction. Synthesis of phenolic acids

تؤدي معالجة أملاح الفينول مع ثنائي أكسيد الكربون إلى استبدال زمرة الكربوكسيل COOH- بأحد هيدروجينات الحلقة. يعرف هذا التفاعل بتفاعل كولب Kolbe reaction والأهمية العظمى لهذا التطبيق في تحول الفينول نفسه إلى حمض أورتو هيدروكسي البنزويك الذي يعرف باسم حمض الساليسيك. وعلى الرغم من أن بعضاً من حمض بارا هيدروكسي البنزويك يتشكل أيضاً فإنه يمكن فصل هذين المماكبين بسهولة بالتقطير بالبخار ويعد المماكب أورتو هو الأكثر تطايراً (لماذا؟).

يبدو من المحتمل أن CO_2 يربط نفسه مبدئياً إلى أكسجين الفينوكسيد وليس إلى الحلقة وعلى أي حال، فإن المنتج النهائي تشكل من الهجوم الالكتروفيلي من طرف الكربون المعوز للالكترونات على الحلقة ذات التفاعلية العالية.

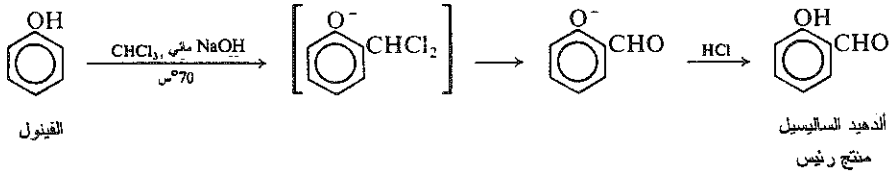


13.24 تفاعل ريمر ـ تيمان. اصطناع الألدهيدات الفينولية. ثنائي كلور كاربن

Reimer-Tiemann reaction. Synthesis of phenolic aldehydes. Dichlorocarbene

تنتج معالجة الفينول مع الكلوروفورم في محلول هيدروكسيد مائي زمرة ألدهيدية CHO– على الحلقة العطرية في الموقع أورتو بالنسبة إلى الزمرة OH–. يعرف هذا التفاعل بتفاعل ريمر ـ تيمان.

فمثلاً:

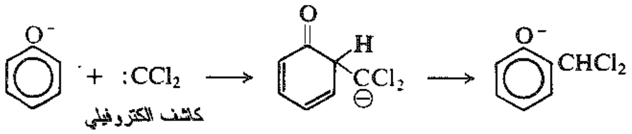


يتشكل مبدئياً مستبدل كلوريد بنزال، ولكنه يتحلمه في وسط التفاعل القلوي.

يتضمن تفاعل ريمر ـ تيمان استبدالاً الكتروفيلياً على حلقة الفينوكسيد عالية التفاعلية. ويكون الكاشف الالكتروفيلي هو ثنائي كلورو كاربن CCl_2:، الذي يتحرر من الكلوروفورم بفعل الأساس. وعلى الرغم من كونه معتدلاً الكترونياً، يحتوي ثنائي كلورو كاربن على ذرة كربون ذات ستة الكترونات فقط وبالتالي يكون الكتروفيلاً قوياً.

$$OH^- + CHCl_3 \rightleftarrows H_2O + {}^-:CCl_3 \longrightarrow Cl^- + :CCl_2$$

الكلوروفورم — ثنائي كلورو الكربين



لقد صادفنا ثنائي كلورو كاربن سابقاً (الفقرة 17.13) كجسيم يضاف إلى الروابط المزدوجة كربون ـ كربون. وهنا، كما في السابق ندرس على أنه يتشكل من الكلوروفورم بفعل أساس قوي. إن تشكل ثنائي كلورو كاربن وفق التسلسل التالي يبرهن عليه بدلائل عديدة، تعزى معظمها إلى العمل الرائع الذي قام به هاين Hine من جامعة ولاية أوهايو.

$$CHCl_3 + OH^- \rightleftharpoons CCl_3^- + H_2O \quad (1)$$

$$CCl_3^- \rightleftharpoons Cl^- + :CCl_2 \quad (2)$$

منتجات (الإضافة إلى الألكنات، تفاعل ريمر ـ تيمان، حلمهة، إلخ) ← سريع

مسألة 15.24 ما هو تأثير كل من الحقائق التالية على الآلية المذكورة فيما سبق؟ كن دقيقاً في الإجابة.

(أ) يخضع $CHCl_3$ إلى الحلمهة القلوية بشكل أسرع بكثير من CCl_4 أو CH_2Cl_2.

(ب) تحصل حلمهة الكلوروفورم العادي في D_2O بوجود OD^-. وعندما يوقف التفاعل، ويجمع الكلوروفورم غير المستهلك نجد أنه يحتوي على الديتريوم (إرشاد: الفقرة 18.8).

(جـ) إضافة Cl^- تبطئ الحلمهة القلوية لـ $CHCl_3$.

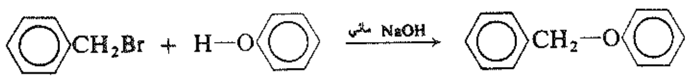
(د) عندما توقف الحلمهة القلوية لـ $CHCl_3$ بوجود I^-، نجمع ليس فقط $CHCl_3$ ولكن أيضاً $CHCl_2I$. (عند غياب الأساس لا يتفاعل $CHCl_3$ مع I^-).

(هـ) عند وجود الأساس، يتفاعل $CHCl_3$ مع الأسيتون ليعطي 1،1،1–ثلاثي كلورو–2–متيل–2–البروبانول.

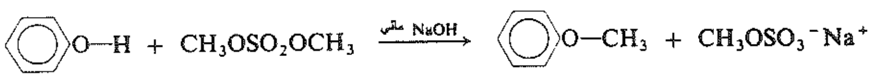
14.24 تشكل إيترات الأريل Formation of aryl ethers

تتحول الفينولات إلى إيترات ألكيل أريل بالتفاعل مع هاليدات الألكيل في محلول قلوي. ولتحضير إيترات متيل الأريل، يستخدم، عادة، سلفات المتيل $(CH_3)_2SO_4$ عوضاً عن هاليدات المتيل ذات السعر الأعلى.

فمثلاً:



بروميد البنزيل — الفينول — بنزيل فنيل الإيتر



الفينول — سلفات المتيل — الأنيسول

(يعد متيل فنيل الإيتر أبسط ألكيل أريل إيتر وله اسم خاص هو أنيسول anisole).

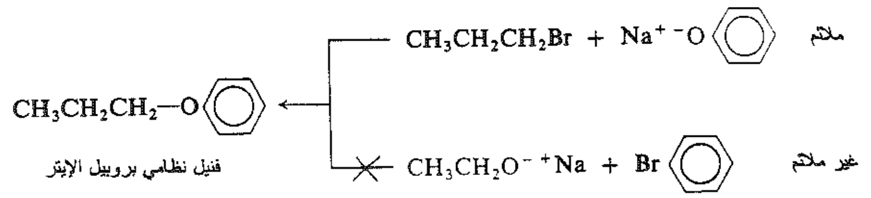
يوجد الفينول في المحاليل القلوية على شكل أيون فينوكسيد، والذي يقوم بدور كاشف نوكليوفيلي، يهاجم الهاليد (أو السلفات) ويحرر أيون الهاليد (أو أيون السلفات).

$$ArO^- + R\text{–}X \longrightarrow ArO\text{–}R + X^-$$

$$ArO^- + CH_3\text{–}OSO_3CH_3 \longrightarrow ArO\text{–}CH_3 + {}^-OSO_3CH_3$$

ويعرف ذلك باسم اصطناع وليامسون المألوف (الفقرة 20.6). ويعد أكثر ملاءمة لتطبيقه هنا من تطبيقه لتحضير إيترات ثنائية الألكيل حيث يتطلب تحضير ألكوكسيدات الصوديوم بالفعل المباشر لمعدن الصوديوم على كحول جاف.

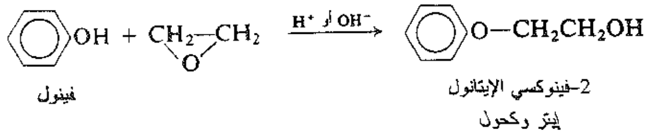
ونظراً لانخفاض تفاعليتهـا تجاه الاستبدال فإن هـاليدات الأريـل لا تستخدم، عموماً، فـي اصطنـاع وليامسـون. ولتحضير ألكيل أريل الإيتر يمكننا أن نختار مجموعتين من المتفاعلات، لكـن هنـالك مجموعـة منهمـا تكـون، عـادة، مرفوضة وخارج نطاق أيدينا. فمثلاً.



بما أن الفينوكسيدات تحضر من الفينولات، وتحضر هـاليدات الألكيل بشكل مناسب مـن الكحـولات، وبالتـالي تصنع إيترات ألكيل أريل (مثل إيترات ثنائية ألكيل) جوهرياً من مركبي هيدروكسي.

مسألة 16.24 (أ) على أي أساس يمكنك توقع أن سلفات المتيل سيكون عامل متيلة جيداً في اصطناع وليامسون؟ (إرشاد: ما هي الزمرة المغادرة؟) (ب) هل يمكنك اقتراح صنـف آخر مـن المركبـات يمكـن أن تستخدم مكـان هاليدات الألكيل في اصطناع وليامسون؟

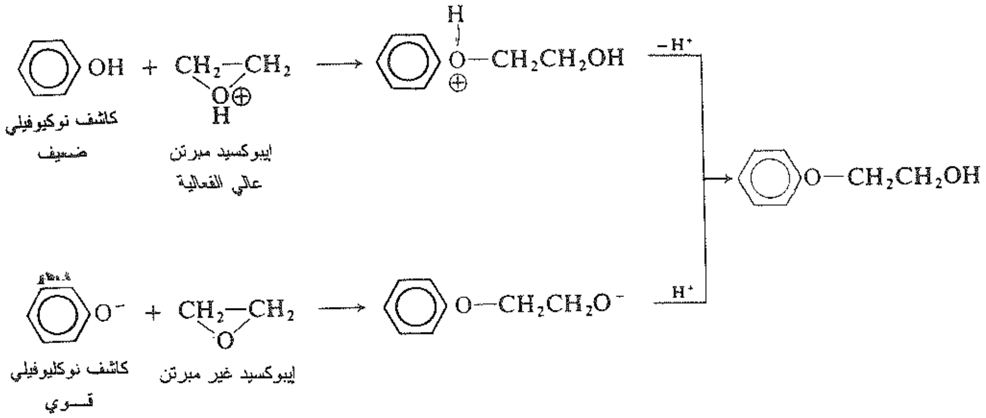
يمكن صنع إيترات أريل أكثر تعقيداً بتطوير اصطناع وليامسون بحيث يستخدم الإيبوكسيد (عادة، أكسيد الإيتيلين) عوضاً عن هاليد الألكيل ويحوي المنتج على كلٍ من صفات الإيتر والكحول. فمثلاً.



وكما رأينا سابقاً (الفقرة 21.13) فإن الإيبوكسيدات سريعة التأثر بالهجوم النوكليوفيلي بسـبب سـهولة فتـح الحلقـة الثلاثية المجهدة. وتخضع بسهولة عالية إلى تفاعلات الحفز الحمضي - بخلاف الإيترات العاديـة ـ يمكنهـا أن تتنشـط أيضاً بوجود الأسس.

لندرس على سبيل المثال، تفـاعل أكسـيد الإيتيليـن مـع الفينـول (الشـكل 3.24). يحفـز الحمـض التفـاعل بتحويـل الإيبوكسيد إلى إيبوكسيد مبرتن عالي التفاعلية. ويحفـز الأسـاس التفـاعل بتحويـل الفينـول إلـى أيـون الفينوكسـيد ذي النوكليوفيلية الأقوى.

مسألة 17.24 مستخدماً التفاعل بين الفينول وأكسيد الإيتيلين مثالاً، أوضـح لمـاذا يعـد التفـاعل بيـن الإيبوكسـيد المبرتن وأيون الفينوكسيد العالي النوكليوفيلية غير ملائم (إرشاد: ناقش ماذا يحصل إذا بـدأت بمحلـول فينوكسـيد الصوديوم وأوكسيد الإيتيلين مع إضافة حمض إليه).



الشكل 3.24 : تفاعل أكسيد الإيتيلين مع الفينول.التحفيز بالحمض أو بالأساس.

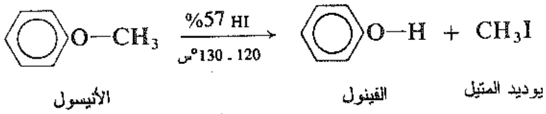
15.24 تفاعلات إيترات الأريل Reactions of aryl ethers

تتشطر إيترات ألكيل أريل، مثل الإيترات الأخرى (الفقرة 21.6) بوجود HBr أو HI المركز:

$$\text{Ar–O–R} + \text{HX} \longrightarrow \text{R–X} + \text{Ar–OH}$$

ألكيل أريل إيتر — هاليد ألكيل — الفينول

وبسبب انخفاض التفاعلية للرابطة بين الأكسجين والحلقة العطرية يخضع ألكيل أريل إيتر إلى تشطر الرابطة ألكيل - أكسجين وينتج الفينول وهاليد ألكيل. فمثلاً:



يعد تشطر إيترات متيل الأريل بوجود حمض يود الماء المركز الأساس لطريقة تحليل مهمة: يقاس يوديد المتيل المتحرر. بالإضافة إلى الارتباط الإيتري، هنالك موقع ثان للتفاعل في هذه الإيترات هو الحلقة. تعد زمرة ألكوكسي OR– (الفقرة 5.15) موجهة إلى الأورتو والبارا في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري ومنشطة متوسطة الشدة. ويعد استقرار الكربوكاتيونات الناتجة عن الهجوم أورتو وبارا مشتقة من (الفقرة 18.15). بمساهمة البنيتين I وII.

I — II

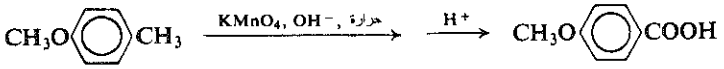
تكون هاتان البنيتان مستقرتين بشكل خاص، حيث تملك كل ذرة فيهما (ما عدا ذرات الهيدروجين، طبعاً) ثمانية الكترونات كاملة.

يعد ألكوكسي ذات منشط أقوى بكثير من R– ولكن أكثر ضعفاً من OH–. وبالتالي فإن الإيترات الأريلية لا تعاني، عادة، مثل تلك التفاعلات (الفقرتان 11.24 و 13.24) التي تتطلب تفاعلية خاصة وعالية للفينولات: التزاوج، تفاعل

كولب، تفاعل ريمر ـ تيمان... إلخ. من المحتمل أن يعزى هذا الفرق في التفاعلية ـ بخلاف الفينول ـ إلى حقيقة أن الإيترات لا يمكنها أن تتفارق لتعطي أيون فينوكسيد تفاعلياً إلى حد بعيد.

ونتيجة انخفاض تفاعلية الحلقة، فإن الإيترات العطرية أقل حساسية تجاه الأكسدة من الفينول.

على سبيل المثال:



بارا متيل الأنيسول — حمض الأنيسيك

مسألة 18.24 ما هي المنتجات الرئيسة في: (أ) برومة بارا متيل الأنيسول، (ب) نترتة ميتا نترو الأنيسول، (جـ) نترتة بنزيل فنيل الإيتر.

مسألة 19.24 أوضح اصطناع بارا نترو بنزيل فنيل الإيتر من أي من المواد البدئية التالية: التولوين، برومو البنزين، فينول التحذير: راجع مرتين مرحلة النترتة).

16.24 تحليل الفينولات Analysis of phenols

إن الخاصية المميزة الأهم للفينولات هي تفردها في درجة الحموضة، ولكون معظمها (الفقرتان 3.24 و 9.24) حموضاً أقوى من الماء ولكنها أضعف من حمض الكربونيك، وبالتالي فإن المركب الذي لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم ولكن ليس في محلول مائي من بيكربونات الصوديوم يكون على الأغلب فينولاً.

تشكل معظم الفينولات (ولكن ليس كلها) معقدات ملونة (تتدرج من الأخضر عبر الأزرق والبنفسجي إلى الأحمر) مع كلوريد الحديد. (يعطي هذا الاختبار أيضاً في الإينولات).

تحدد هوية الفينولات، غالباً، من خلال منتجات البرومة وبعض الإسترات والإيترات.

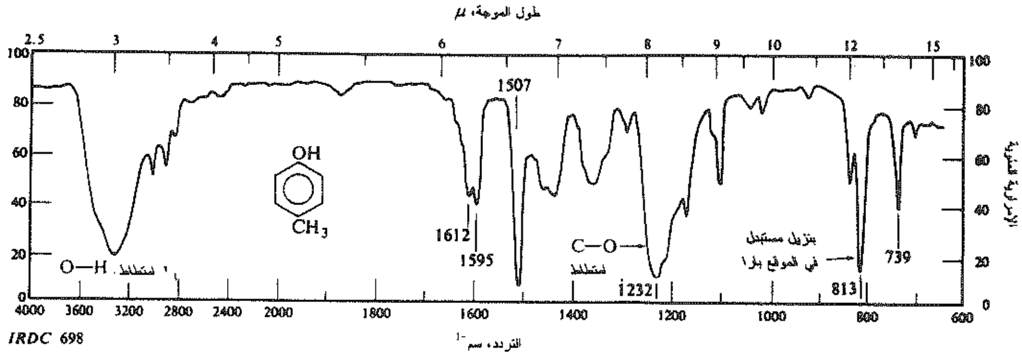
مسألة 20.24 يمكن تحديد هوية الفينولات غالباً بوساطة مشتقاتها حموض أريلوكسي الأسيتيك $ArOCH_2COOH$ اقترح الكاشف والطريقة لتحضير هذه المشتقات (إرشاد: انظر الفقرة 14.24) بالإضافة إلى نقطة الانصهار، ما هي الخواص الأخرى لحموض أريلوكسي الأسيتيك التي تكون مفيدة في تحديد هوية الفينولات؟ (إرشاد: انظر الفقرة 21.19).

17.24 التحليل الطيفي للفينولات Spectroscopic analysis of phenols

مطيافية تحت الأحمر Infrared: كما نرى في الشكل 4.24 تظهر الفينولات عصابة عريضة وقوية تعزى إلى O–H الامتطاطية وفي نفس مجال الكحولات 3200 - 3600 سم$^{-1}$.

O–H الامتطاطية، قوية، عريضة

الفينولات (كما في الكحولات)، 3200 - 3600 سم$^{-1}$



الشكل 4.24 : طيف تحت الأحمر لـ بارا الكريزول.

على كل حال، تختلف الفينولات عن الكحولات في موضع العصابة C–O الامتطاطية (قارن مع الفقرة 6.17).

C–O الامتطاطية، قوية، عريضة

الفينولات حوالي 1230 سم$^{-1}$ الكحولات 1050 ـ 1200 سم$^{-1}$

طبعاً، لا تظهر الإيترات الفينولية العصابة O–H، ولكنها تظهر C–O الامتطاطية.

C–O الامتطاطية، قوية، عريضة

الإيترات الأريلية والفينيلية، 1200 ـ 1275 سم$^{-1}$، والأضعف، 1020 ـ 1075 سم$^{-1}$

الإيترات الألكيلية، 1060 ـ 1150 سم$^{-1}$

(للمقارنة مع بعض المركبات الأكسجينية انظر الجدول 3.20).

NMR: يتأثر امتصاص البروتون OH في الفينول كما في الكحول (الفقرة 6.17) بدرجة الربط الهيدروجيني، وبالتالي بدرجة الحرارة، والتركيز، وطبيعة المذيب ويمكن أن تظهر الإشارة في أي مكان من المجال 4 ـ 7 δ، أو، إذا كان هنالك ربط هيدروجيني جزيئي داخلي، فإنه ما يزال يظهر تحت 6 ـ 12 δ.

CMR: تمارس OH في الفينولات التأثير المعتاد لمتبادل كهرسلبي.

مسائل

1. اكتب بنية الصيغ البنيوية لـ:

(أ) 2،4–ثنائي نترو الفينول   (هـ) 4–نظامي هكسيل الريزورسينول   (ح) أسيتات الفنيل

(ب) ميتا الكريزول   (ط) الأنيسول

(جـ) الهيدروكينون   (و) كاتيكول catechol   (ي) حمض الساليسيليك

(د) الريزورسينول   (ز) حمض البيكريك   (ك) ساليسيلات الإتيل

2. أعطِ الكواشف والشروط الحرجة الضرورية لتحضير الفينول من:

(أ) الأنيلين
(ب) البنزين
(جـ) كلورو البنزين
(د) الكومين (إيزوبروبيل البنزين)

3. أوضح الخطوات المحتملة في الاصطناع الصناعي لكل من:

(أ) كاتيكول من الكويكول guaiacol $o-CH_3OC_6H_4OH$ الموجود في قطران خشب الزان.
(ب) كاتيكول من الفينول
(جـ) ريزورسينول من البنزين
(د) حمض البيكريك (2،4،6-ثلاثي نترو الفينول) من كلورو البنزين
(هـ) فيراترول veratrole $o-C_6H_4(OCH_3)_2$ من الكاتيكول

4. أوضح الاصطناع المخبري المحتمل للمركبات التالية من البنزين و/أو التولوين مستخدماً أي كواشف أليفاتية ولاعضوية ضرورية:

(أ) - (جـ) الكريزولات الثلاث
(د) بارا يودو الفينول
(هـ) ميتا برومو الفينول
(و) أورتو برومو الفينول
(ز) 3-برومو-4-متيل الفينول
(ح) 2-برومو-4-متيل الفينول
(ط) 2-برومو-5-متيل الفينول
(ي) 5-برومو-2-متيل الفينول
(ك) 2،4-ثنائي نترو الفينول
(ل) بارا إيزوبروبيل الفينول
(م) 2،6-ثنائي برومو-4-إيزوبروبيل الفينول
(ن) 2-هيدروكسي-5-متيل البنزألدهيد
(س) كحول أورتو ميتوكسي البنزيل

5. أعطِ بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة لتفاعل (إن وجدت) أورتو كريزول مع:

(أ) محلول مائي لـ NaOH
(ب) محلول مائي لـ $NaHCO_3$
(جـ) HBr مركز وساخن
(د) سلفات المتيل، محلول مائي لـ NaOH
(هـ) بروميد البنزيل، محلول مائي لـ NaOH
(و) برومو البنزين، محلول مائي لـ NaOH
(ز) 2،4-ثنائي نتروكلورو البنزين، محلول مائي لـ NaOH
(ح) حمض الأسيتيك، H_2SO_4
(ط) أنهيدريد حمض الأسيتيك
(ي) أنهيدريد حمض الفتاليك
(ك) كلوريد بارا نترو البنزويل، البيريدن
(ل) كلوريد بنزيل السلفونيل، محلول مائي لـ NaOH
(م) المنتج من (ط) + $AlCl_3$
(ن) كلوريد التيونيل
(س) محلول كلوريد الحديد
(ع) H_2، Ni، 200°س، 20 جو
(ف) HNO_3 ممدد وبارد
(ص) H_2SO_4، 15°س
(ق) H_2SO_4، 100°س
(ر) ماء البروم
(ش) Br_2، CS_2
(ت) $NaNO_2$، H_2SO_4 ممدد

(ث) المنتج من (ت) + HNO_3 (ذ) CO_2، NaOH، 125°س، 5 جو

(خ) كلوريد بارا نتروبنزين الديازونيوم (ض) $CHCl_3$، محلول مائي لـ NaOH، 70°س

6. أجب عن المسألة 5 من أجل الأنيسول.

7. أجب عن المسألة 5، الجزء (أ) إلى (س) من أجل الكحول البنزيلي.

8. بدون الاستعانة بالجداول، رتب المركبات في كل مجموعة حسب تسلسل الحموضة:

(أ) حمض بنزين السلفونيك، حمض البنزويك، كحول البنزيل، الفينول

(ب) حمض الكربونيك، الفينول، حمض الكبريت، الماء

(جـ) ميتا برومو الفينول، ميتا الكريزول، ميتا نترو الفينول، الفينول

(د) بارا كلورو الفينول، 2،4-ثنائي كلورو الفينول، 2،4،6-ثلاثي كلورو الفينول

9. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه البرومة:

(أ) الأنيسول، البنزين، كلورو البنزين، نترو البنزين، الفينول

(ب) الأنيسول، ميتا هيدروكسي الأنيسول، أورتو متيل الأنيسول، ميتا متيل الأنيسول

(جـ) $p\text{-}C_6H_4(OH)_2$، $p\text{-}CH_3OC_6H_4OH$، $p\text{-}C_6H_4(OCH_3)_2$

10. اشرح اختبارات كيميائية بسيطة يمكنها التمييز بين:

(أ) الفينول وأورتو الزيلين

(ب) بارا إتيل الفينول، بارا متيل الأنيسول، و كحول بارا متيل البنزيل

(جـ) 2،5-ثنائي متيل الفينول، بنزوات الفنيل، حمض ميتا التوليك.

(د) الأنيسول و أورتو التولويدين

(هـ) حمض أستيل الساليسيليك، أستيل ساليسيلات الإتيل، ساليسيلات الإتيل، حمض الساليسيليك

(و) ميتا ثنائي نترو البنزن، ميتا نترو الأنيلين، حمض ميتا نترو البنزويك، ميتا نترو الفينول

صف تماماً ما تفعل وما ترى.

11. اشرح طرائقَ كيميائية بسيطة لفصل المركبات في المسألة 10، الأجزاء (أ)، (جـ)، (د)، (و) مستعيداً كل مركب في شكله النقي.

12. الأسبرين الدواء المعروف جداً هو حمض أستيل الساليسيليك (حمض أورتو أستوكسي البنزويك $o\text{-}CH_3COOC_6H_4COOH$) والإستر هو زيت شاي كندا wintergreen، متيل الساليسيلات. أوضح اصطناع هذين المركبين من الفينول.

13. أوضح الخطوات المحتملة في الاصطناع المخبري لكل من المركبات التالية مبتدئاً من منشأ عطري معطى ومستخدماً الكواشف الأليفاتية واللاعضوية الضرورية:

(أ) 2،4-ثنائي أمينو الفينول (الأميدول المستخدم في تحميض الأفلام) من كلورو البنزين

(ب) 4-أمينو-1،3-ثنائي ميتوكسي البنزين من الكاتيكول

(جـ) 2-نترو-1،3-ثنائي هيدروكسي البنزين من الريزوريسينول (إرشاد: انظر المسألة 7.15)

(د) 6،4،2–ثلاثي متيل الفينول من المسيتيلين

(هـ) بارا ثالثي–بوتيل الفينول من الفينول

(و) 4–(بارا هيدروكسي فنيل)–2،2،4–ثلاثي متيل البنتان من الفينول

(ز) 2–فنوكسي–1–برومو الإيتان من الفينول (إرشاد: سوية مع $C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$)

(ح) فنيل فينيل الإيتر من الفينول

(ط) ماذا سيعطي فنيل فينيل الإيتر عندما يسخن مع حمض؟

(ي) 6،2–ثنائي نترو–4–ثالثي–بوتيل–3–متيل الأنيسول (اصطناع المسك) من ميتا الكريزول

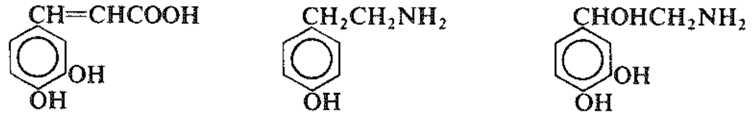
(ك) 5–متيل–1،3–ثنائي هيدروكسي البنزين (أورسينول orcinol، مصدر مركب أصبغة عباد الشمس) من التولوين

14. أوضح الاصطناع المحتمل لكل من التالي، من البنزين، التولوين أو أي من النواتج الطبيعية المعروضة في الفقرة 4.24 مستخدماً أي كواشف ضرورية:

(أ) حمض الكافيك caffeic من حبات القهوة

(ب) التيرامين tyramine الموجودة في الإرغوت ergot (إرشاد: انظر المسألة 18.21)

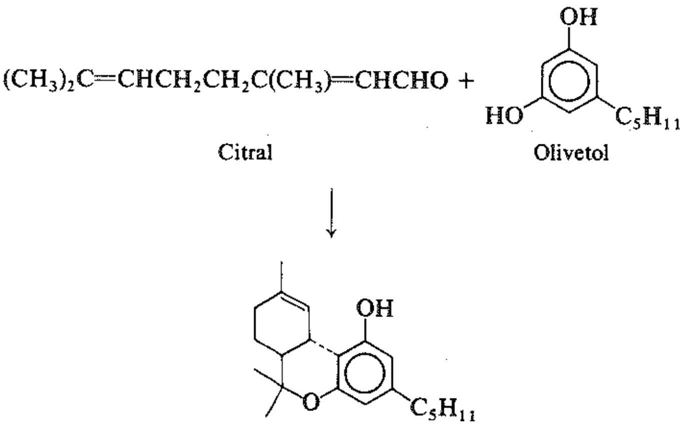
(جـ) النورأدرينالين noradrenaline من هرمون الكظر.



حمض الكافيك   التيرامين   النورأدرينالين

15. عند معالجة ثلاثي أريل الميتانول، Ar_3COH مع بيروكسيد الهيدروجين الحمضي ينتج مزيج 50:50 من الكيتون ArCOAr والفينول ArOH. (أ) بين كل الخطوات التي تصف آلية هذا التفاعل (ب) توقع المنتجات الرئيسة الناتجة من بارا ميتوكسي ثلاثي فنيل الميتانول، $p\text{–}CH_3OC_6H_4(C_6H_5)_2COH$ من بارا كلورو ثلاثي فنيل الميتانول.

16. (أ) عندما يسمح للتربين «سيترال» بالتفاعل مع الأولفتول olivetol بوجود حمض ممدد نحصل على مزيج من المنتجات يحتوي على I الشكل الراسيمي لأحد المركبات ذات التأثير الفيزيولوجي الفعال للحشيش (المارغوانا) (نظامي البنتيل C_5H_{11}). أوضح كل الخطوات للآلية المحتملة لتشكل I.



I

Δ^1–3،4–مفروق–رباعي هيدرو الكانابينول

(ب) الأولفتول المستخدم أعلاه صنع من حمض 3،5-ثنائي هيدروكسي البنزويك. أوضح كل الخطوات لهذا الاصطناع.

17. عندما يذاب فلوروغلوسينول phloroglucinol، 1،3،5-ثلاثي هيدروكسي البنزين، في $HClO_4$ المركز يظهر طيف NMR له قمتين ذاتي مساحتين متساويتين عند δ 6.12 و δ 4.15. وتظهر محاليل متشابهة من 1،3،5-ثلاثي ميتوكسي البنزين و1،3،5-ثلاثي إيتوكسي البنزين أطيافاً متشابهة لقمم NMR. وعند التمديد فإن المركبات الأصلية الناتجة لا تتغير. وتظهر محاليل هذه المركبات في D_2SO_4 هذه القمم أيضاً، وعند تركه فترة فإن هذه القمم تختفي تدريجياً. كيف تصف هذه الملاحظات؟ ماذا يتشكل في المحاليل الحمضية؟ ماذا تتوقع أن تحصل من محلول 1،3،5-ثلاثي ميتوكسي البنزين في D_2SO_4؟

18. عند معالجة 1-متيل-حلقي هكسيل هيدروبيروكسيد مع حمض نحصل على منتج صيغته $C_7H_{14}O_2$، يعطي كشفاً إيجابياً مع CrO_3/H_2SO_4، 2،4-ثنائي نتروفنيل الهيدرازين، و NaOI. ما هي البنية المحتملة لهذا المركب وكيف تتشكل؟

19. أعطِ بنية كل المركبات الواردة فيما يلي:

(أ) بارا نترو الفينول + $C_2H_5Br + NaOH$ (مائي) $\longrightarrow A(C_8H_9O_3N)$

$A + Sn + HCl \longrightarrow B(C_8H_{11}ON)$

$B + NaNO_2 + HCl$، ثم الفينول $\longrightarrow C(C_{14}H_{14}O_2N_2)$

C + سلفات الإتيل + NaOH (مائي) $\longrightarrow D(C_{16}H_{18}O_2N_2)$

$D + SnCl_2 \longrightarrow E(C_8H_{11}ON)$

E + كلوريد الأستيل $\longrightarrow$ phenacetin فيناستين $(C_{10}H_{13}O_2N)$ (قاتل الحمى) ومقاوم (قاتل الألم) مسكن

(ب) β كحول (أورتو هيدروكسي الفينول) الإتيل + HBr $\longrightarrow F(C_8H_9OBr)$

$F + KOH \longrightarrow$ coumarane كوماران (C_8H_8O)، لا ينحل في NaOH

(جـ) الفينول + $ClCH_2COOH + NaOH$ (مائي) HCl بعدئذ $\longrightarrow G(C_8H_8O_3)$

$G + SOCl_2 \longrightarrow H(C_8H_7O_2Cl)$

$H + AlCl_3 \longrightarrow$ 3-كومارانون $(C_8H_6O_2)$

(د) بارا السيمين (بارا إيزوبروبيل التولوين) + H_2SO_4 مركز $\longrightarrow I + J$ ($C_{10}H_{14}O_3S$ كلاهما)

I + KOH + حرارة، H^+ بعدئذ $\longrightarrow$ carvacrol كارفاكرول $(C_{10}H_{14}O)$ يوجد في بعض الزيوت العطرية

J + KOH + حرارة، H^+ بعدئذ $\longrightarrow$ تيمول $(C_{10}H_{14}O)$ من زيت الزعتر

$I + HNO_3 \longrightarrow K(C_8H_8O_5S)$

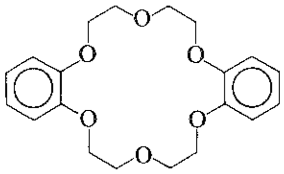
K $\longrightarrow$ حمض كبريت مدخن + حمض بارا التوليك

(هـ) anethole الأنيثول (الفقرة 4.24) + HBr $\longrightarrow L(C_{10}H_{13}OBr)$

$L + Mg \longrightarrow M(C_{20}H_{26}O_2)$

M + HBr، حرارة $\longrightarrow$ hextrole هيكسترول $(C_{18}H_{22}O_2)$ إستروجين صنعي (هرمون جنسي أنثوي)

20. (أ) حصل اكتشاف الإيترات التاجية (الفقرة 19.13) «مصادفة» ـ وهو نوع من اصطناع غير مخطط له في المختبر يقود أحياناً إلى تجارب بارعة وسريعة والى اكتشافات مهمة ــ. صنع أول إيتر تاجي بشكل غير مقصود من قبل بدرسون Pederson (الفقرة 19.13) وهو المركب II المتشكل من التفاعل بين الكاتيكول وثنائي (2-كلوروإتيل) الإيتر بوجود NaOH.



II

اكتب معادلات التفاعلات المتضمنة.

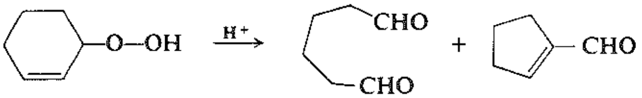
(ب) حصل بدرسون على II على شكل بلورات بيضاء غير ذوابة في المذيبات الهيدروكسيلية مثل الميتانول، ولكنه يذوب بسهولة عند إضافة NaOH. اعتقد في هذه النقطة أن II يمكن أن يكون فينولاً. لماذا اعتقد ذلك؟ ما هي بنية الفينول المحتمل تشكله تحت هذه الشروط؟

(جـ) على كل حال، تبين أطياف تحت الأحمر وNMR غياب قمة امتصاص الزمرة OH–. إضافة إلى ذلك، وجد بدرسون أن II يذوب ليس بإضافة NaOH فقط وإنما بإضافة أي ملح صوديومي ذواب. كيف تفسر تأثير هذه الأملاح؟ ماذا يحدث عند إضافة NaCl، مثلاً؟

(د) تعلمنا في الفقرة 8.13 أن التقنية المعتادة لصنع حلقات كبيرة هي تقنية إغلاق الحلقة في محاليل ممددة جداً. لماذا يكون ذلك؟ اكتب المعادلات التي تحدث، لماذا لا يمكن لأحد عادي أن يتوقع أن هذه النقطة ضرورية هنا، وهي تظهر سير التفاعل البديل الممكن توقع حدوثه.

(هـ) وجد بدرسون وبشكل متعارض مع (د) أنه يمكن الحصول على مراديد عالية لـ II عند استخدام تراكيز عادية من الكواشف طالما أن Na^+ وبشكل أفضل K^+ موجودة أثناء الاصطناع. هل يمكنك اقتراح طريقة تبين التأثير المثير لوجود هذه الكاتيونات على سير التفاعل؟ (إرشاد: انظر الشكل 21.13).

21. (أ) أوضح كل الخطوات في الآلية المحتملة المتضمنة في التحول التالي (إرشاد: لا تنسَ الفقرة 5.21):



3-هيدروبيروكسي حلقي الهكسن — أديبالدهيد (%6) — حلقي بنتن-1-كربوكسالدهيد (%39)

(ب) موضح هنا فرق هام في قابلية الهجرة. ما هو؟

22. كان هرمون الأدرينال (–)-الأدرينالين هو أول هرمون فصل وأول ما صنع. أثبت بنيته بالاصطناع التالي:

$$\text{كاتيكول} + ClCH_2COCl \xrightarrow{POCl_3} N(C_8H_7O_3Cl)$$

$$N + CH_3NH_2 \longrightarrow O(C_9H_{11}O_3N)$$

$$O + H_2, Pd \longrightarrow$$ (±)- الأدرينالين $(C_9H_{13}O_3N)$

$N + NaOI$ ،H^+ ثم $\longrightarrow$ حمض 3،4-ثنائي هيدروكسي البنزويك

ما هي بنية الأدرينالين؟

23. (-)-فيلاندرال (-)-phellandral $C_{10}H_{16}O$ تربن موجود في زيت نبات الأوكالبتوس (الكينا)، وهو يتأكسد بكاشف تولنز إلى (-)-حمض الفيلاندريك $C_{10}H_{16}O_2$ الذي يمتص بسهولة مولاً واحداً من الهيدروجين ليعطي حمض ثنائي هيدرو الفيلاندريك $C_{10}H_{18}O_2$. يصنع (±)-فيلاندرال حسب التالي:

إيزوبروبيل البنزين + $H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow P(C_9H_{12}O_3S)$

$P + KOH$ ، بالصهر $\longrightarrow Q(C_9H_{12}O)$

$$Q + H_2, Ni \longrightarrow R(C_9H_{18}O)$$

$$R + K_2Cr_2O_7, H_2SO_4 \longrightarrow S(C_9H_{16}O)$$

$$S + KCN + H^+ \longrightarrow T(C_{10}H_{17}ON)$$

$T +$ أنهيدريد حمض الأسيتيك $\longrightarrow U(C_{12}H_{19}O_2N)$

$U +$ حرارة (600°س) $\longrightarrow V(C_{10}H_{15}N) + CH_3COOH$

$$V + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow W(C_{10}H_{16}O_2)$$

$$W + SOCl_2 \longrightarrow X(C_{10}H_{15}OCl)$$

$X \xrightarrow{\text{إرجاع}}$ (±)-فيلاندرال

(أ) ما هي البنية الأكثر احتمالاً للفيلاندرال؟ (ب) لماذا يكون الفيلاندرال الصنعي غير فعال ضوئياً؟ في أي مرحلة من الاصطناع تظهر عدم الفعالية أولاً؟ (جـ) يتكون حمض ثنائي هيدرو الفلاندريك، فعلياً، من مزيج مماكبين غير فعالين ضوئياً. أعط بنية هذين المماكبين وبين سبب عدم فعاليتهما الضوئية.

24. المركب Y، C_7H_8O غير ذواب في الماء وفي HCl الممدد وفي محلول مائي من $NaHCO_3$ ولكنه يذوب في محلول ممدد من NaOH. وعندما يعالج Y مع ماء البروم يتحول بسرعة إلى مركب صيغته $C_7H_5OBr_3$.
ما هي بنية Y؟

25. فصل مركبان متماكبان Z و AA من زيت ورق الغار، كلاهما يملك الصيغة $C_{10}H_{12}O$. كلاهما غير ذواب في الماء، وفي الحمض الممدد، وفي الأساس الممدد. كلاهما يعطي اختباراً إيجابياً مع $KMnO_4$ الممدد و Br_2/CCl_4. وتحت شروط أكسدة قوية كلاهما يعطي حمض الأنيسيك anisic acid، p-$CH_3OC_6H_4COOH$.

(أ) في هذه النقطة، ما هي البنى المحتملة لكل من Z و AA؟

(ب) تحول الهدرجة الحفزية Z و AA إلى نفس المركب $C_{10}H_{14}O$، الآن ما هي البنى المحتملة لكل من Z و AA؟

(جـ) اشرح الطرق الكيميائية (غير الاصطناع) التي يمكن بها تحديد بنيتي Z و AA.

(د) يصنع المركب Z حسب التالي:

بارا برومو الأنيسول + Mg + إيتر، ثم بروميد الألليل $\longrightarrow$ Z

ما هي بنية Z؟

(هـ) يمكن تحويل Z إلى AA عند التسخين الشديد مع أساس مركز. ما هي الصيغة المحتملة لـ AA؟

(و) اقترح تسلسلاً للاصطناع مبتدئاً من بارا برومو الأنيسول الذي يمكن أت يثبت بشكل مستقل بنية AA.

26. المركب BB ($C_{10}H_{12}O_3$) غير ذواب في الماء، وفي HCl الممدد، وفي محلول مائي من $NaHCO_3$. ولكنه يذوب في NaOH الممدد. سخن BB في محلول ممدد من NaOH لدرجة الغليان وجمعت القطارة في محلول من NaOI، حيث يشكّل راسب أصفر. حمضت الباقية القلوية في حوجلة التقطير بـ H_2SO_4 الممدد، وترسب CC الصلب. عندما سخن المزيج إلى درجة الغليان، وقطر CC بالبخار وجمع، وجد أن CC يملك الصيغة $C_7H_6O_3$ حيث يذوب في محلول مائي من $NaHCO_3$ مع انبعاث غاز.

(أ) أعط بنيتي واسمي BB و CC. (ب) اكتب معادلات كاملة لكل التفاعلات أعلاه.

27. يوجد الكافيبتول chavibetol $C_{10}H_{12}O_2$ في أوراق بذرة الفَوْفَل betel-nut. وهو يذوب في محلول مائي من NaOH ولكن ليس في محلول مائي من $NaHCO_3$.

عند معالجة الكافيبتول (أ) مع سلفات المتيل ومحلول مائي من NaOH يحصل على المركب DD، $C_{11}H_{14}O_2$.

(ب) مع حمض يود الهيدروجين الساخن يعطي يوديد المتيل. (جـ) مع أساس مركز وساخن يعطي المركب EE، $C_{10}H_{12}O_2$.

لا يذوب DD في محلول مائي من NaOH ويزيل بسهولة لون $KMnO_4$ الممدد و Br_2/CCl_4. تعطي معالجة DD مع أساس مركز ساخن FF، $C_{11}H_{14}O_2$.

يعطي التحلل بالأوزون لـ EE مركباً مماكباً للفانيلين (الفقرة 4.24).

يعطي التحلل بالأوزون لـ FF مركباً مماثلاً للمركب الحاصل عند معالجة الفانيلين مع سلفات المتيل.

ما هي بنية الكافيبتول؟

28. يوجد ألكالويد البيبرين piperine $C_{17}H_{19}O_3N$ في الفلفل الأسود. وهو لا يذوب في الماء، وفي الحمض الممدد، وفي الأساس الممدد. وعند تسخينه مع محلول قلوي مائي، يعطي حمض البيبريك $C_{12}H_{10}O_4$ وأمين ثانوي حلقي هو البيبريدين (انظر الفقرة 12.30)، $C_5H_{11}N$.

لا يذوب حمض البيبريك في الماء ولكنه يذوب في محلول مائي من NaOH ومحلول مائي من $NaHCO_3$. تعطي المعايرة وزناً مكافئاً 215 ± 6. يتفاعل بسهولة مع Br_2/CCl_4 دون تحرر HBr ليعطي مركباً صيغته $C_{12}H_{10}O_4Br_4$. تعطي الأكسدة الحذرة لحمض البيبريك حمض البيبرونيلك $C_8H_6O_4$ وحمض الطرطيريك HOOCCHOHCHOHCOOH.

عندما يسخن حمض البيبرونيلك مع محلول مائي من HCl عند 200°س يعطي الفورم ألدهيد وحمض بروتوكاتيشويك protocatechuic acid، حمض 3،4-ثنائي هيدروكسي البنزويك.

(أ) ما هو نوع مركب البيبرين؟ (ب) ما هي بنية حمض البيبرونيلك؟ حمض البيبريك؟ البيبرين؟

(جـ) هل الاصطناع التالي يثبت بنيتك المقترحة؟

$$\text{كاتيكول} + CHCl_3 + NaOH \longrightarrow GG(C_7H_6O_3)$$

$$GG + CH_2I_2 + NaOH \longrightarrow HH(C_8H_6O_3)$$

$$HH + CH_3CHO + NaOH \longrightarrow II(C_{10}H_8O_3)$$

II + حمض الأسيتيك + أنهيدريد حمض الأسيتيك + أسيتات الصوديوم ⟵ حمض البيبريك $(C_{12}H_{10}O_4)$

حمض البيبريك + PCl_5 ⟵ $JJ(C_{12}H_9O_3Cl)$

JJ + البيبيريدين ⟵ بيبرين

29. يوجد ألكالويد الهوردينين $C_{10}H_{15}ON$ hordinene في بنية الشعير. وهو ذواب في HCl الممدد وفي NaOH الممدد. يمكن إعادة ترسيبه من محلول قلوي عندما يقرقر فيه CO_2. يتفاعل مع كلوريد بنزين السلفونيل ليعطي المنتج KK القابل للذوبان في محاليل الحموض الممددة.

عندما يعالج هوردينين مع سلفات المتيل وأساس يتشكل المنتج LL. عندما يؤكسد LL في وسط قلوي من $KMnO_4$ نحصل على حمض اليانسون p–$CH_3OC_6H_4COOH$. وعندما يسخن LL بقوة نحصل على بارا ميتوكسي الستيرين.

(أ) ما هي البنية أو البنى المتوافقة مع هذا الدليل؟ (ب) أوضح اصطناع أو الاصطناعات التي تثبت بنية الهوردينين.

30. برهن جزئياً على أن بنية α–تربينول (الموجود في زيوت حب الهال، ودوار الشمس) من الاصطناع التالي:

p–التولويك + حمض الكبريت المدخن ⟵ $MM(C_8H_8O_5S)$

$$MM + KOH \xrightarrow{\text{الصهر}} NN(C_8H_8O_3)$$

NN + Na, كحول ⟵ $OO(C_8H_{14}O_3)$

$$OO + HBr \longrightarrow PP(C_8H_{13}O_2Br)$$

PP + حرارة، أساس ⟵ $QQ(C_8H_{12}O_2)$

$$QQ + C_2H_5OH, HCl \longrightarrow RR(C_{10}H_{16}O_2)$$

RR + CH_3MgI ،H_2O ثم ⟵ α–تربينول $(C_{10}H_{18}O)$

ما هي البنية المحتملة لـ α–تربينول؟

31. نحصل على كحول الصنوبر $C_{10}H_{12}O_3$ coniferyl، من نسغ الصنوبريات، وهو ذواب في محلول مائي من NaOH ولكن ليس في محلول مائي من $NaHCO_3$.

عند معالجة كحول الصنوبر (أ) مع كلوريد البنزويل والبيريدين يعطي المركب SS، $C_{24}H_{20}O_5$، (ب) مع HBr البارد يعطي $C_{10}H_{11}O_2Br$، (جـ) مع يوديد الهيدروجين الحار يعطي مركباً طياراً برهن على أنه يوديد المتيل، (د) مع يوديد المتيل ومحلول قلوي مائي يعطي TT، $C_{11}H_{14}O_3$.

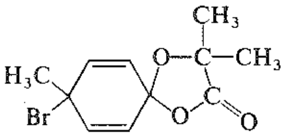
لا يذوب كل من SS و TT في NaOH الممدد ويزيل بسرعة لون $KMnO_4$ الممدد و Br_2/CCl_4.

يعطي التحلل بالأوزون لكحول الصنوبر الفانيلين.

ما هي بنية كحول الصنوبر؟

اكتب معادلات كل التفاعلات أعلاه.

32. عندما نعالج حمض α-(بارا توليلوكسي) إيزو البوتيريك (المحضر من بارا الكريزول) مع Br_2 نحصل على UU.



UU

(أ) إلى أي صنف من المركبات يتبع UU؟ اقترح آلية لتشكله.

(ب) أعط بنى المركبات VV، WW، XX.

$$UU + AgNO_3, CH_3OH \longrightarrow VV(C_{12}H_{16}O_4)$$

$$VV + H_2, Rh \longrightarrow WW(C_{12}H_{20}O_4)$$

$$WW + H_2O, OH^- \longrightarrow XX(C_8H_{14}O)$$

(جـ) التفاعلات الموضحة في (ب) يمكن أن تتغير. ما هو الاصطناع العام المستخدم الذي تعتقد أنـه يمكـن أن يكـون طريقة عامة.

33. تكون المركبات AAA ـ FFF فينولات أو مركبات ذات صلة وتعطي بنيتها أدناه أو فـي الفقـرة 4.24. حـدد البنيـة لكل واحد على أساس أطياف تحت الأحمر و/أو NMR الموضحة كما يلي:

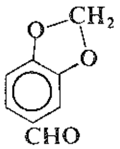
AAA و BBB و CCC أطياف تحت الأحمر في الشكل 5.24

أطياف البروتونية NMR في الشكل 6.24

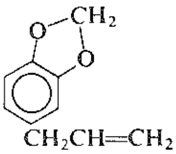
DDD طيف البروتوني NMR في الشكل 7.24

EEE و FFF أطياف تحت الأحمر في الشكل 8.24

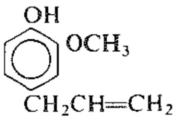
(إرشاد: بعد تصحيح بعض البنى. قارن أطياف تحت الأحمر)



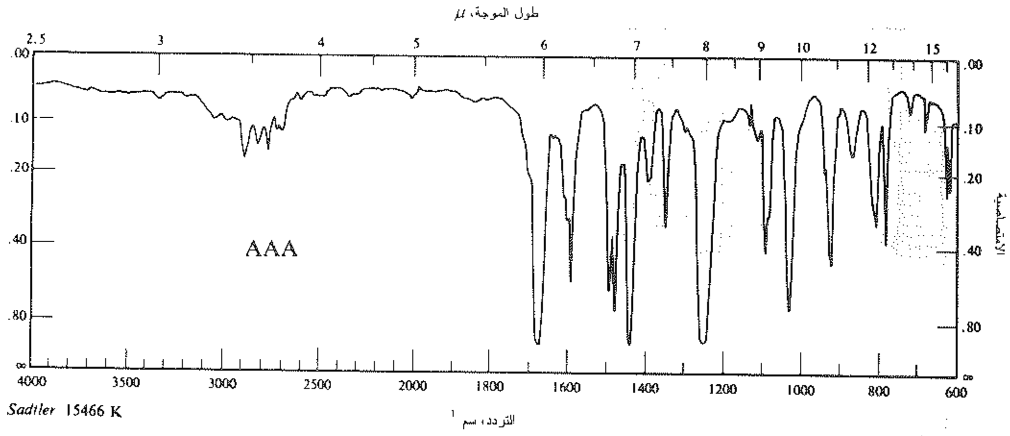
البيبيرونال

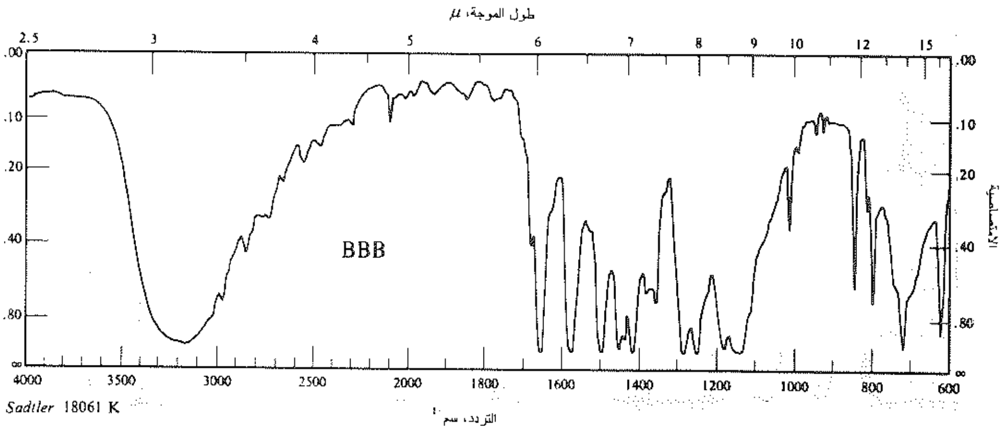


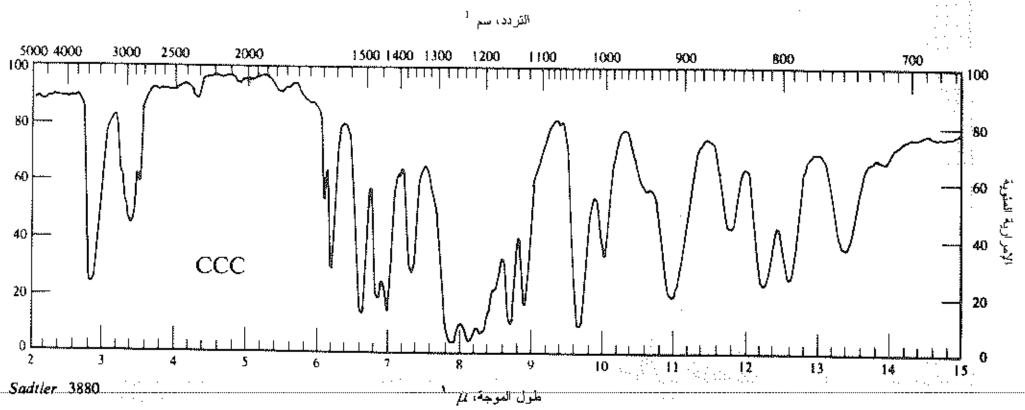
السافرول



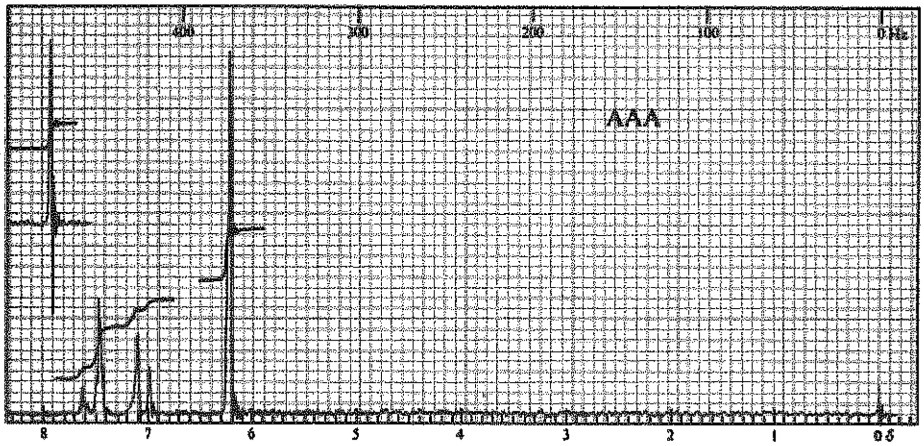
الأوجيول (زيت القرفة)

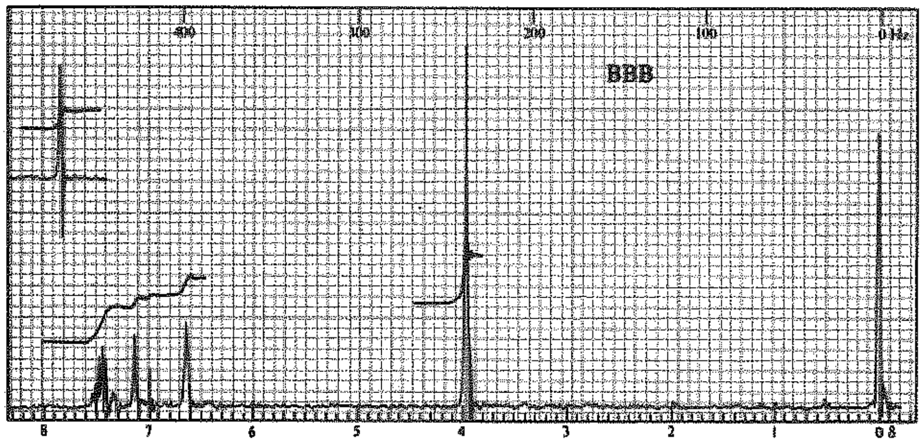


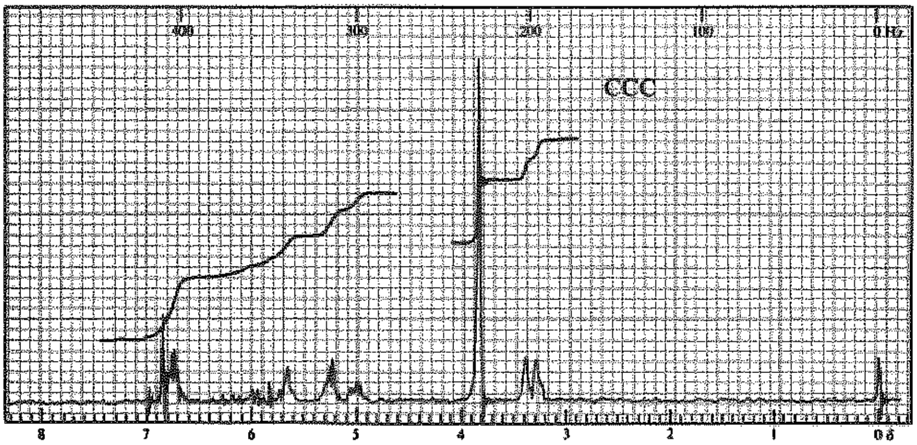




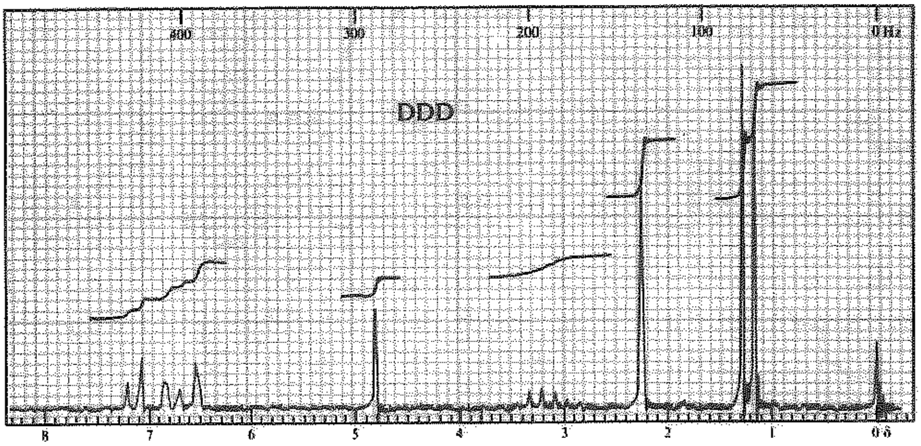
الشكل 5.24 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 33



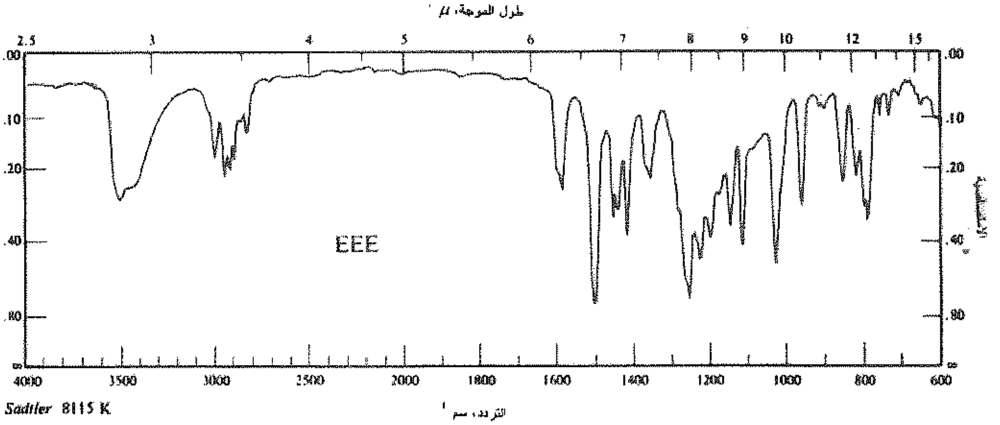


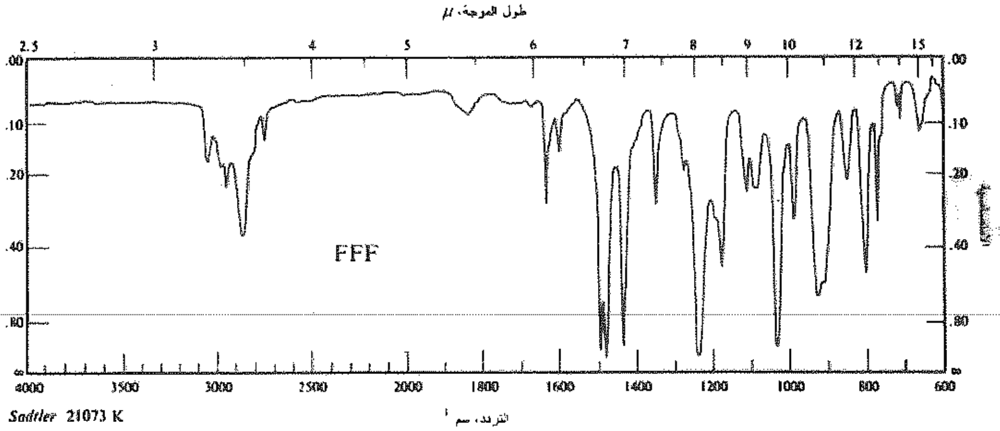


الشكل 6.24 : أطياف NMR البروتوني للمسألة 33



الشكل 7.24 : طيف NMR البروتوني للمسألة 33

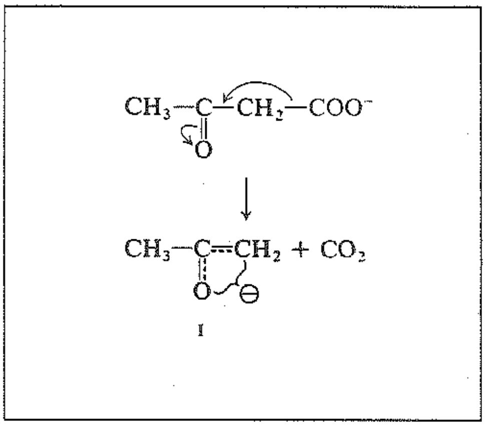




الشكل 8.24 : أطياف تحت الأحمر للمسألة 33

$E = h\nu$

$\frac{1}{\lambda}$



25

الكربـــــانيونـــــات II
الاصطناعات باستعمال
إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك

Carbanions II
Malonic Ester and
Acetoacetic Ester Syntheses

1.25 الكربانيونات في الاصطناع العضوي Carbanions in organic synthesis

عرضنا فيما سلف لمحة موجزة عن أهمية تشكل روابط كربون-كربـون فـي الاصطنـاع العضـوي، إذ يمكننـا هـذا الاصطناع في تكوين جزيئات كبيرة انطلاقاً من جزيئات صغيرة. يلعب الكربون المشحون سلباً دوراً أساسياً فـي هـذه العملية، فيهاجم هذا الكربون النوكليوفيلي الكربون الحامل لزمرة مغادرة جيدة في هاليدات الأكليل أو السلفونات عادة أو الكربونيل أو كربون الأسيل.

يتشكل عبر تفاعل الاستبدال النكليوفيلي أو الإضافة النوكليوفيلية رابطة كربون-كربون جديدة.

ونميز نوعين شائعين من الكربون النوكليوفيلي: (أ) هناك الزمر الشبيهة بالكربانيون في المركبات العضويـة المعدنيـة التي تتولد عبر تفاعل هاليد عضوي مع معدن مثل: كواشف غرينيار، كواشف الليثيوم العضوية.

(ب) هناك أيضاً الكاربانيونات الأكثر اقتراباً من الكمال والتي تتولد عبر نزع هيدروجينات α- بوساطة أساس مثـل التكاثف الألدولي وتكاثف كلايزن وأمثالهما.

يعود الاختلاف بين هذين النوعين من الكربون إلى الاختلاف في الدرجة وليس في النوع. وهناك تآثر interaction يتوقف مـداه علـى المعدن والمذيب. ـ حتى بين الأيونات المشحونة إيجاباً مثل الصوديوم أو البوتاسيوم أو الليثيوم والأنيون في المركبـات الكربونيلـة. يمكـن أن تدعى هذه المركبات الوسطية أيضاً مركبات عضوية معدنية والتي تكون الرابطة فيها أكثر تأيناً منها في كاشف غرينيار.

سوف نتابع في هذا الفصل دراستنا فـي كيميـاء الكربـانيون مـع التـأكيد علـى ارتبـاط مجموعـات الألكيـل بـذرات الكربون α- في مركبات الكربونيل والأسيل. تعزى الأهمية الكبيرة في تفاعلات الألكلة هذه إلى الطبيعـة الخاصـة التـي تتميز بها زمرة الكربونيل، وتتجلى هذه الأهمية في مظهرين: الأول تجعـل زمـرة الكربونيـل هيدروجينـات α- حمضيـة مما يمكن من حدوث تفاعل ألكلة، والثاني أن منتجات التفاعل تبقى محتويـة علـى مجموعـة الكربونيـل ممـا يكسـبها

تفاعلية عالية، وتعد بذلك مركبات وسطية مثالية في مزيد من عمليات البناء الجزيئي.

نستطيع من بين العديد من طرق الألكلة المطورة اختيار بعضها فقط وسنورد هنا طريقتي الاصطناع التقليديتين وهما الاصطناع باستعمال إستر المالونيك والاصطناع باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك ومن ثم نستعرض عدة طرق جديدة. ولن نعني في عملنا هذا بتعلم المزيد عن كيفية اصطناع جزيئات جديدة من أخرى قديمة فحسب ولكن سنهتم أيضاً بالاطلاع على مدى تنوع الطرق المتبعة في كيمياء الكربانيون.

2.25 اصطناع الحموض الكربوكسيلية باستعمال إستر المالونيك

Malonic ester synthesis of carboxylic acids

تعتمد إحدى أهم الطرق المتبعة في تحضير الحموض الكربوكسيلية على استعمال مالونات الإتيل (إستر المالونيك) $CH_2(COOC_2H_5)_2$ ولذلك تدعى الاصطناع باستعمال إستر المالونيك.

يعتمد هذا الاصطناع على: (أ) الحموض العالية التي تتميز بها هيدروجينات ‎-α في إستر المالونيك و(ب) سهولة نزع الكربوكسيل Decarboxylation وفي مستبدلاته.

(سوف نرى أن هذا الجمع من الخواص أكثر من مجرد مصادفة سعيدة بل يمكن رده إلى سبب أساسي وحيد.).

تتميز هيدروجينات ـ α في إستر المالونيك بخواص حمضية واضحة مثلها في ذلك مثل إستر أسيتو الأسيتيك وللسبب ذاته: إذ أنها في الموقع ألفا بالنسبة لزمرتي كربونيل (الفقرة 11.21).

يتحول إستر المالونيك لدى معالجاته مع إيتوكسيد الصوديوم في الكحول بسهولة إلى ملحه الصوديومي من إستر صوديوالمالونيك وفق المعادلة:

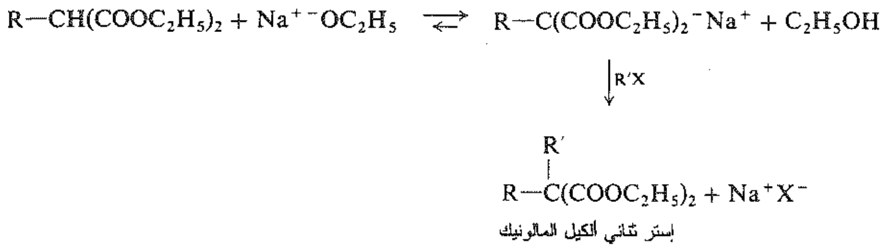
$$\underset{\text{حمض قوي}}{H{-}CH(COOC_2H_5)_2} + Na^{+}\,{}^{-}OC_2H_5 \rightleftarrows \underset{\text{إستر صوديوالمالونيك}}{CH(COOC_2H_5)_2^{-}Na^{+}} + \underset{\text{حمض ضعيف}}{H{-}OC_2H_5}$$

يؤدي تفاعل هذا الحمض مع هاليد الألكيل إلى الحصول على مستبدل إستر المالونيك، وهو ألكيل مالونات الإتيل، الذي غالباً ما يدعى إستر ألكيل المالونيك:

$$CH(COOC_2H_5)_2^{-}Na^{+} + R{-}X \longrightarrow \underset{\substack{\text{ألكيل مالونات الإتيل}\\ \text{وهو إستر ألكيل المالونيك}}}{R{-}CH(COOC_2H_5)_2} + Na^{+}X^{-}$$

يتضمن هذا التفاعل هجوما نوكليوفيليا على هاليد الألكيل بوساطة الكربانيون $CH(COOC_2H_5)_2^{-}$ وكما هو متوقع يعطي المردود الأعلى هاليدات الألكيل الأولية وعلى المردود الأدنى مع هاليدات الألكيل الثانوية بينما يكون هذا المردود غير ذي شأن بالنسبة إلى هاليدات الألكيل الثالثية وهاليدات الأريل.

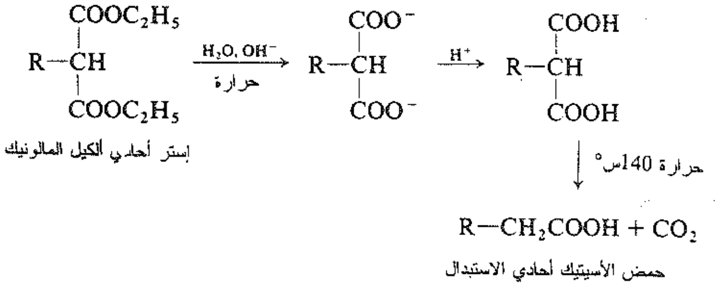
ولما كان إستر ألكيل المالونيك مايزال يحتوي على هيدروجين قابل للتأين لذا يمكن أن يتحول أيضاً لدى معالجته مع إيتوكسيد الصوديوم إلى ملحه. يتفاعل هذا الملح مع هاليد ألكيل بصورة ربما تكون مشابهة تماماً أو مختلفة عن هاليد الألكيل الأول معطياً إستر ثنائي ألكيل المالونيك:

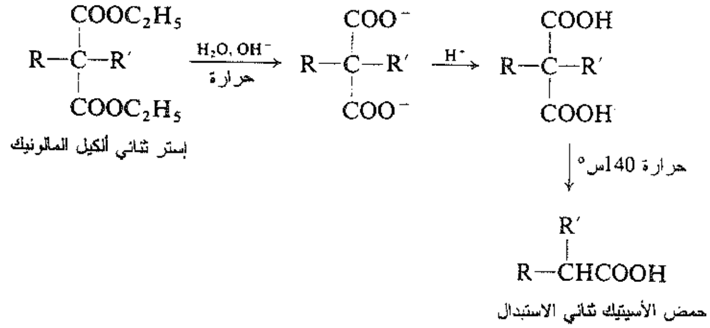


تسمح حموضة إستر المالونيك بتحضير إسترات المالونيك المستبدلة التي تحوي على زمرة ألكيل واحدة أو على زمرتين.

والسؤال الآن ترى كيف يمكن استعمال مستبدلات إسترات المالونيك لاصطناع الحموض الكربوكسلية؟

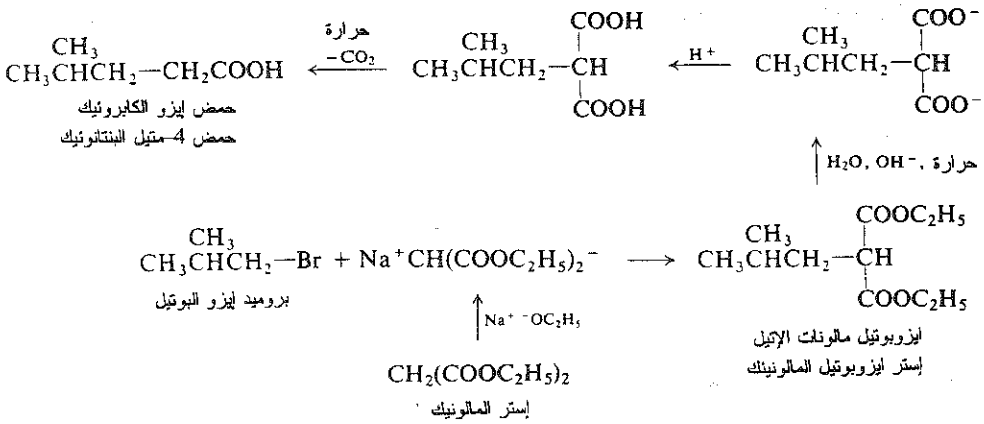
يفقد حمض المالونيك لدى تسخينه إلى درجات حرارة أعلى من درجة انصهاره بسهولة ثنائي أكسيد الكربون مكوناً حمض الأسيتيك. وتفقد مستبدلات حمض المالونيك وبطريقة مشابهة ثنائي أكسيد الكربون وتكّون مستبدلات حموض الأسيتيك. تتحول إسترات أحادية ألكيل المالونيك وثنائي ألكيل المالونيك المحضرة وفق الخطوات السابقة بسهولة إلى حموض أحادية الكربوكسيل بوساطة الحلمهة والتحميض والحرارة :



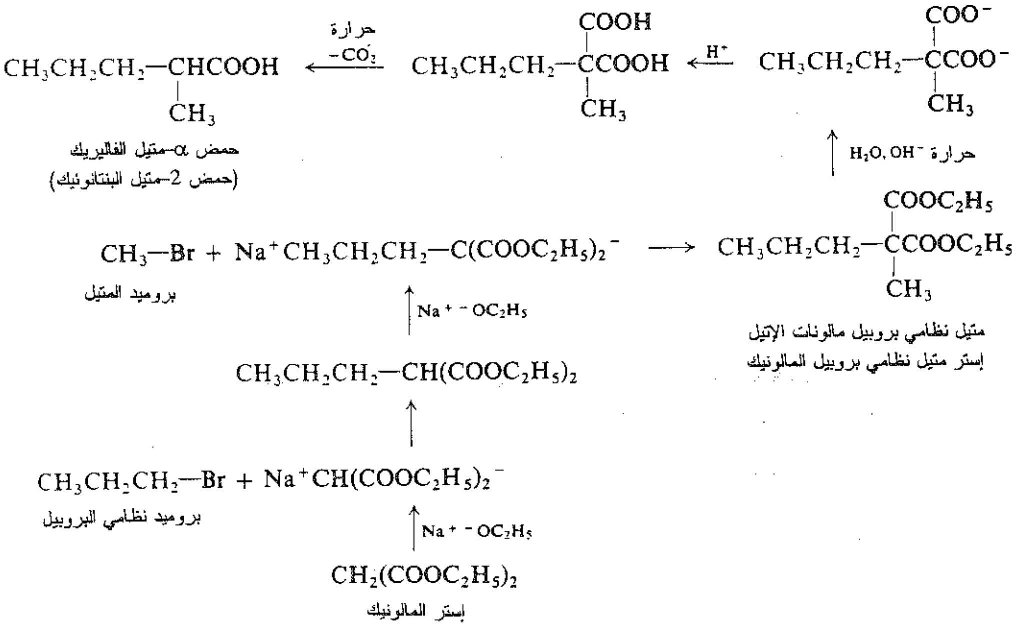


يعطي الاصطناع باستعمال إستر المالونيك حمض الأسيتيك استبدلت فيه زمر ألكيل بذرة أو ذرتين هيدروجين.

تكمن المشكلة عند تخطيط الاصطناع باستعمال إستر المالونيك في انتقاء هاليد أو هاليدات الألكيل المناسبة،ولحل هذه المشكلة يكفي النظر فقط إلى بنية الحمض المراد الحصول عليه. مثلاً يعد حمض إيزوالكابروئيك $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$ بمثابة حمض الأسيتيك استبدلت فيه زمرة إيزوبوتيل بذرة هيدروجين. يجب لدى تحضير هذا الحمض بوساطة الاصطناع وفق إستر المالونيك استعمال بروميدإيزوالبوتيل بوصفه عميل ألكلة:

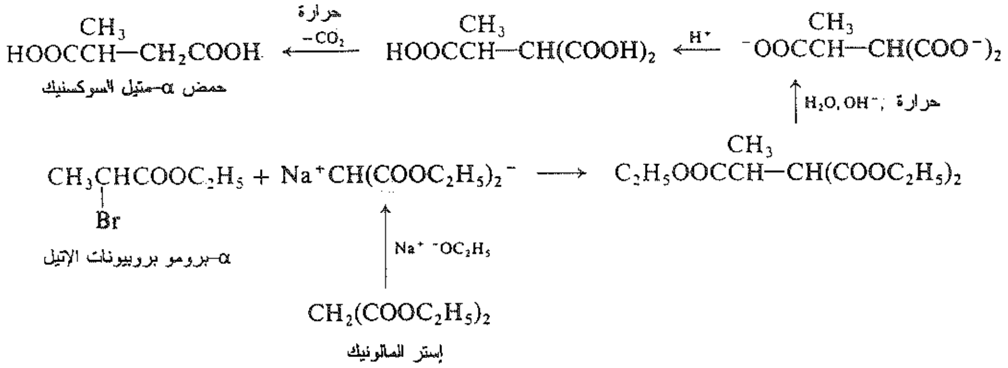


يعد حمض α-متيل الفاليريك $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)COOH$، وهو مماكب لحمض إيزو الكابروئيك، بمثابة حمض الأسيتيك استبدلت فيه زمرة نظامي بروبيل بذرة هيدروجين أولى وزمرة متيل بذرة هيدروجين ثانية. لذلك ينبغي استعمال هاليدين ألكيل هما بروميد نظامي البروبيل وبروميد المتيل.



يمكن تحوير تفاعل الاصطناع الأساسي باستعمال إستر المالونيك، فمن المفيد غالباً استعمال أسس مختلفة مثل ثالثي بوتوكسيد البوتاسيوم أو سلفونات الألكيل بدلاً من الهاليدات، أو مذيب لابروتوني قطبي مثل DMSO أو DMF (الفقرة 4.7).

يمكن استعمال بعض المركبات الأخرى المحتوية على هالوجين بدلاً من هاليدات الألكيل البسيطة، لاسيما إسترات α-برومو المتوافرة (لماذا لا يمكن استعمال حموض α-برومو؟) الأمر الذي يؤدي إلى الحصول على مستبدلات حموض السوكسنيك بوساطة الاصطناع بإسترالمالونيك. مثال:



مسألة 1.25 لخص مخطط اصطناع كل من المركبات التالية إنطلاقاً من إستر المالونيك وكحولات تحوي على أربع ذرات كربون أو أقل:

(أ) الحموض المتماكبة، نظامي الفاليريك، إيزو الفاليريك و α-متيل البوتريك. (لماذا لاتستعمل طريقة الاصطناع وفق إستر المالونيك في تحضير حمض ثلاثي متيل الأسيتيك؟)

(ب) لوسين (حمض α-أمينو إيزو الكابروئيك). (جـ) إيزو لوسين (حمض α-أمينو-β-متيل الفاليريك).

مسألة 2.25 يحضر حمض الأديبيك باستعمال الاصطناع بإستر المالونيك حيث تتضمن الخطوة الأولى إضافة مول واحد من بروميد الإيتيلين إلى كمية زائدة من إستر صوديو المالونيك في وسط من الكحول. ويكون حمض كربوكسيل حلقي البروبان المنتج النهائي من الاصطناع باستعمال إستر المالونيك إذ تتضمن خطوته الأولى إضافة مول واحد من إستر صوديو المالونيك إلى مولين من بروميد الإيتيلين متبوعة بعملية إضافة مول واحد من إيتوكسيد الصوديوم.

حمض الأديبيك — حمض كربوكسيل حلقي البروبان — حمض كربوكسيل حلقي البنتان

(أ) علل الاختلاف في المنتجات في الاصطناعيين السابقين. (ب) تحدث بدقة عن كيفية إجراء اصطناع حمض كربوكسيل حلقي البنتان.

المسألة 3.25 (أ) يتفاعل إستر المالونيك مع البنزألدهيد بوجود مركب البيبريدين Piperidine (أمين ثانوي الفقرة 12.30) للحصول على منتج صيغته $C_{14}H_{16}O_4$. ما هو هذا المركب، وكيف يتشكل؟ (هذا مثال على تفاعل كنوفناكل Knoevenagel)

(ب) ما هو المركب الذي يمكن الحصول عليه من إخضاع المركب المنتج من (أ) إلى التسلسل التالي: حلمهة وتحميض وحرارة؟

(جـ) اذكر طريقة أخرى يصطنع بموجبها المنتج من المركب الناتج (ب)؟

المسألة 4.25 (أ) يتفاعل حلقي الهكسانون مع إستر سيانو الأسيتيك (سيانو أسيتات الإتيل $N{\equiv}CCH_2COOC_2H_5$) بوجود أسيتات الأمونيوم معطياً منتجاً صيغته $C_{11}H_{15}O_2N$. ما هو هذا المركب وكيف يتشكل (هذا مثال على تفاعل كوب Cope).

(ب) ما هو المركب المتشكل من إخضاع المركب الناتج في (أ) إلى التسلسل التالي: حلمهة وتحميض وحرارة؟

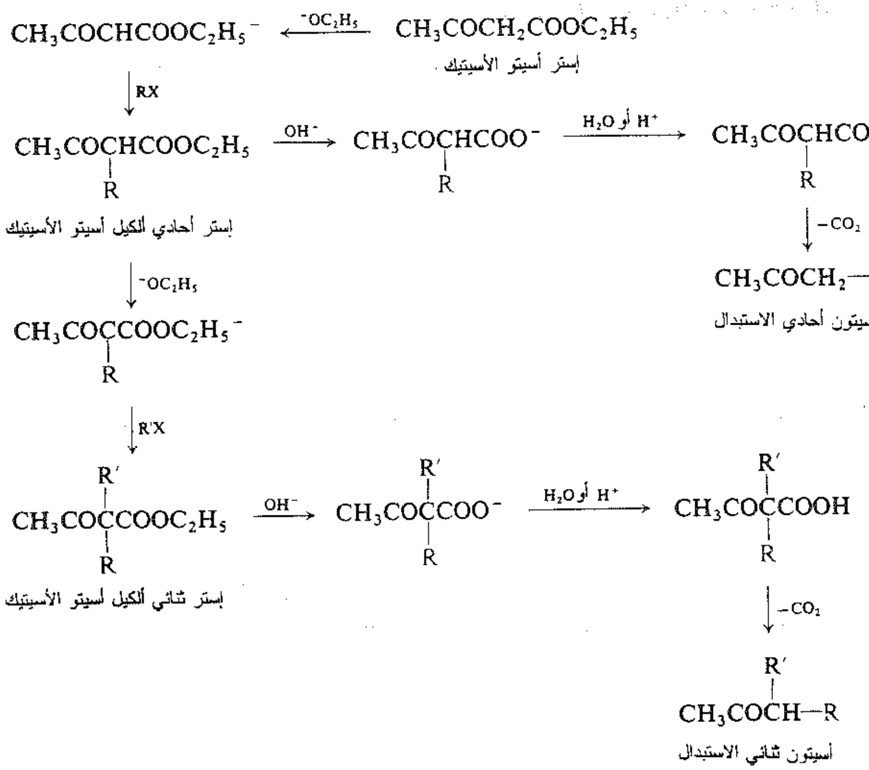
المسألة 5.25 يتفاعل إستر المالونيك مع 2–بوتونات الإتيل بوجود إيتوكسيد الصوديوم، في أحد أمثلة تكاثف مايكل Michael، معطياً المركب A الذي صيغته $C_{13}H_{22}O_6$. يحول تسلسل العمليات حلمهة وتحميض وحرارة المركب A إلى حمض 3–متيل بنتان ديوئيك. ما هو المركب A. وكيف يتشكل (إرشاد: ارجع إلى الفقرة 11.22. تحقق من إجابتك بالرجوع إلى الفقرة 7.27).

3.25 اصطناع الكيتونات باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك

Acetoacetic ester Synthesis of Ketones

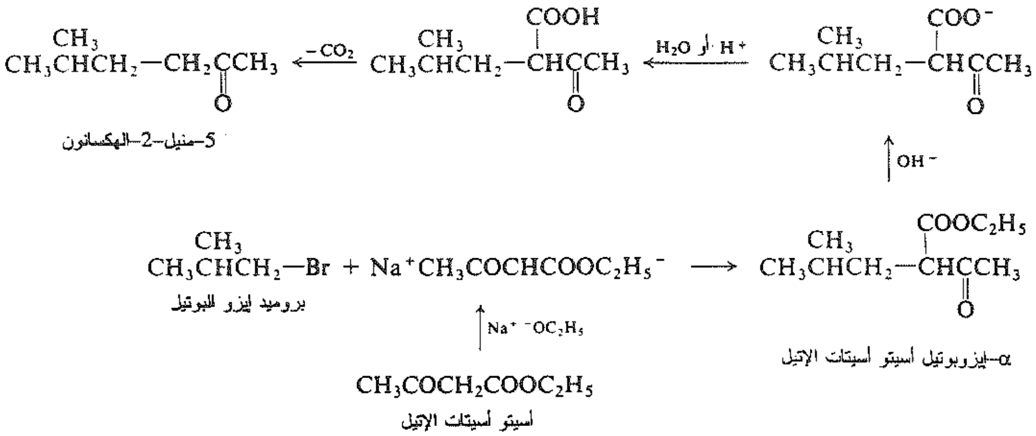
يعد اصطناع الكيتونات باستعمال أسيتو أسيتات الإتيل (إستر أسيتو الأسيتيك) $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ أحد أهم الطرق القيمة المستعملة في تحضير الكيتونات والذي يشابه إلى حد كبير اصطناع الحموض الكربوكسيلية باستعمال إستر المالونيك.

يحول إستر أسيتو الأسيتيك بوساطة إيتوكسيد الصوديوم إلى إستر صوديو أسيتو الأسيتيك الذي يتفاعل بعدئذ مع الهاليد ألكيل مكوناً إستر ألكيل أسيتو الأسيتيك (ألكيل أسيتو أسيتات الإتيل) الذي صيغته $CH_3COCHRCOOC_2H_5$، يمكن، إذا شئنا، تكرار تفاعل الألكلة هذا للحصول على إستر ثنائي ألكيل أسيتو الأسيتيك $CH_3COCRR'COOC_2H_5$. تجري جميع تفاعلات الألكلة في وسط كحول مطلق تعطي إسترات أحادي ألكيل أسيتو الأسيتيك وثنائي أسيتو الأسيتيك عند حلمهتها بوساطة أساس مائي ممدد (أو حمض) للحموض الكربوكسيلية الموافقة $CH_3COCRR'COOH$ أو $CH_3COCHRCOOH$ والتي تعاني بدورها تفاعل نزع الكربوكسيل مكونة الكيتونات $CH_3COCHRR'$ أو CH_3COCH_2R. يكون فقدان ثنائي أكسيد الكربون هنا أكثر سهولة مما هو عليه في حالة حمض المالونيك إذ يمكن أن يحدث ذلك قبل تحميض المزيج المحلمه.

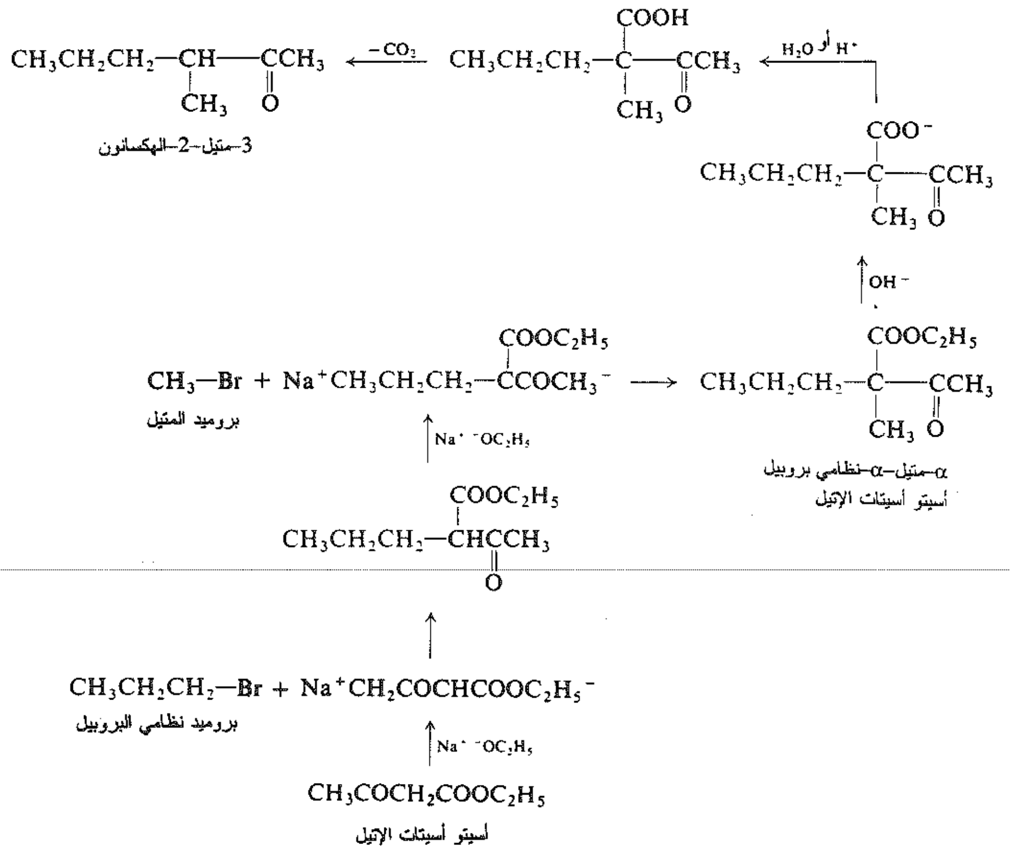


يعطي اصطناع الكيتونات بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك جزيء أسيتون استبدلت فيه زمر الألكيل بذرة أو ذرتين هيدروجين.

تكمن المشكلة لدى تخطيط الاصطناع باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك (كما هو الحال في تخطيط الاصطناع باستعمال إستر المالونيك) في انتقاء هاليد أو هاليدات الألكيل المناسبة، ولحل هذه المشكلة يكفي النظر فقط إلى بنية الكيتون المراد الحصول عليه. يعد 5-متيل-2-الهكسانون على سبيل المثال بمثابة أسيتون استبدلت فيه زمرة إيزوبوتيل بذرة هيدروجين واحدة. يجب لدى تحضير هذا الكيتون بوساطة الاصطناع وفق إستر أسيتو الأسيتيك استعمال بروميد إيزو البوتيل بوصفه عميل ألكلة:



يعد الكيتون المماكب 3-متيل-2-الهكسانون بمثابة أسيتون استبدلت فيه زمرة نظامي بروبيل بذرة هيدروجين أولى وزمرة متيل بذرة هيدروجين ثانية (على ذرة الكربون نفسها). يستعمل لهذا الغرض مركبان من هاليدات الألكيل وهما بروميد نظامي البروبيل وبروميد المتيل:



ويمكن تحويل هذا الاصطناع، مثله في ذلك مثل الاصطناع بإستر المالونيك، بتغيير الأساس والمذيب وعميل الألكلة.

المسألة 6.25 ما هي الفئة العامة التي ينتمي إليها التفاعل بين إستر صوديو أسيتو الأسيتيك وهاليد ألكيل؟ وما هو المردود النسبي عند استعمال هاليدات أولية، ثانوية وثالثية. هل يمكن استعمال هاليدات الأريل؟

المسألة 7.25 (أ) ما هو المنتج المتوقع من الاصطناع بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك والمستعمل فيه برومو الأسيتات (لماذا لا يستعمل حمض برومو الأسيتيك؟) بوصفه هاليد. ما هي الفئة العامة من المركبات التي ينتمي إليها هذا المنتج؟ (ب) ما هو المنتج المتوقع من الاصطناع بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك والمستعمل فيه فلوريد البنزوئيك بوصفه هاليد. أعد السؤال السابق لدى استعمال كلورو الأسيتون بوصفه هاليد. وما هي الفئات العامة التي تنتمي إليها هذه المنتجات؟

المسألة 8.25 ضع مخطط اصطناع كل المركبات التالية إنطلاقاً من إستر أسيتو الأسيتيك و البنزين وكحولات مؤلفة من أربع ذرات كربون أو أقل :

(أ) ـ (جـ) ـ الكيتونات المتماكبة:

متيل نظامي بوتيل الكيتون (2-الهكسانون)

متيل إيزو بوتيل الكيتون (4-متيل-2-البنتانون)

متيل ثانوي بوتيل الكيتون (3-متيل-2-البنتانون)

(د) لماذا لا يمكن اللجوء إلى الاصطناع بطريقة أسيتو الأسيتيك عند تحضير متيل ثالثي بوتيل الكيتون؟

(هـ) 4.2-البنتان ديون

(و) 5.2-الهكسان ديون

(ز) 1-فنيل-4.1-البنتان ديون

المسألة 9.25 يمثل التسلسل التالي أفضل طريقة عامة متبعة في تحضير α-كيتو الحموض:

$$\text{أوكزالات الإتيل + بروبيونات الإتيل} \xrightarrow{NaOC_2H_5} B(C_9H_{14}O_5)$$

$$B + \text{ممدد } H_2SO_4 \xrightarrow{\text{غليان}} CO_2 + 2C_2H_5OH + CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}COOH \text{ حمض α-كيتو البوتيريك}$$

ماهي التفاعلات المألوفة الحاصلة؟ وما هي بنية B؟

المسألة 10.25 ضع مخطط الاصطناع انطلاقاً من الإسترات البسيطة لكل من المركبات التالية:

(أ) حمض α-كيتو إيزو الكابرويك

(ب) حمض α-كيتو-β-فنيل البروبيونيك.

(جـ) حمض α-كيتو الغلوتاريك

(د) لوسين (حمض α-أمينو إيزو الكابرويك) (إرشاد: انظر الفقرة 11.22)

(هـ) حمض الغلوتاميك (حمض α-أمينو الغلوتاريك).

4.25 نزع الكربوكسيل من مركبات β-كيتو الحموض وحموض المالونيك

Decarboxylation of β-keto acids and malonic acids

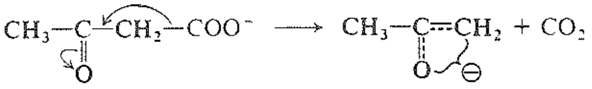
يعتمد تفاعل الاصطناع باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك على (أ) الحموضة العالية لهدروجينات-α في مركبات β-كيتو الإسترات، و(ب) السهولة الكبيرة لنزع زمرة الكربوكسيل من مركبات β-كيتو الحموض.

توازي هذه الخواص تماماً تلك التي يعتمد عليها الاصطناع باستعمال إستر المالونيك.

لقد رأينا أن حموضة هيدروجينات -α تعود إلى قابلية الزمرة الكيتونية على المساعدة في تلقي الشحنة السالبة لأيون إستر أسيتو الأسيتيك، وتعزى سهولة نزع زمرة الكربوكسيل، جزئياً، إلى العامل نفسه تماماً. (ويشبهه في ذلك تكاثف كلايزن الذي يصطنع فيه إستر أسيتو الأسيتيك في الخطوة الأولى).

يتضمن تفاعل نزع زمرة الكربوكسيل من مركبات β-كيتو الحموض كلاً من الحمض الحر وأيون الكربوكسيلات.

يعطي فقد ثنائي أكسيد الكربون في الأنيون الكربانيون I:



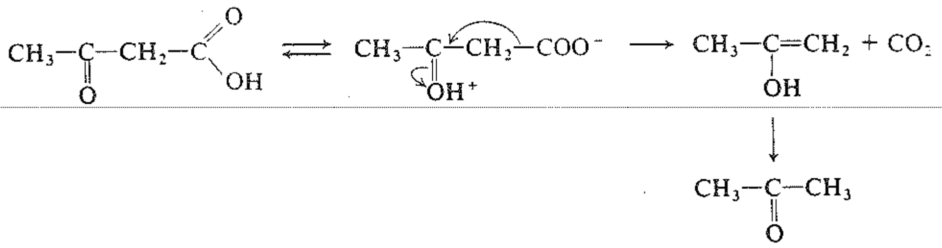
I

يتشكل هذا الكربانيون بسرعة أكبر من الكربانيون البسيط ($R:^-$) والذي كان سيتشكل من أيون كربوكسيلات بسيط ($RCOO^-$) لأنه أكثر استقراراً. يعود هذا الاستقرار طبعاً إلى حيازة الشحنة السالبة بوساطة زمرة الكيتو.

المسألة 11.25 يتضمن نزع الكربوكسيل من حمض المالونيك كلاً من الحمض الحر والأنيون الأحادي وليس الأنيون المزدوج الشحنة. (أ) علل سهولة نزع زمرة الكربوكسيل من الأنيون الأحادي. أي الطرفين يفقد ثنائي أكسيد الكربون؟ (ب) كيف تعلل نقصان تفاعلية الأنيون المزدوج الشحنة؟ (إرشاد: انظر الفقرة 20.19)

المسألة 12.25 تُنتزع زمرة الكربوكسيل بسهولة عالية من حمض 6,4,2 -ثلاثي نترو البنزوئيك وعلى خلاف أغلب الحموض الكربوكسيلية (مثلاً حمض البنزوئيك) وذلك بالغليان البسيط في وسط من حمض مائي. كيف تعلل ذلك؟

يتضمن نزع زمرة الكربوكسيل من حمض أسيتو الأسيتيك الحر انتقال الهيدروجين الحمضي إلى الزمرة الكيتونية آنياً أو قُبيل فقد ثنائي أكسيد الكربون (المثال المعطى) أو عند حدوث ذلك الفقد



ويفترض أننا مدركون تماماً وظيفة البرتنة في اختزال الأساسية لزمرة مغادرة.

المسألة 13.25 يحصل عند نزع الكربوكسيل من حمض ثنائي متيل أسيتو الأسيتيك بوجود اليود أو البروم على مركب يودو ثنائي متيل أسيتون أو مركب برومو ثنائي متيل الأسيتون (3-هالو-3-متيل-2-البوتانون) علماً بأن اليود والبروم لايتفاعلان تحت هذه الشروط مع مركب ثنائي متيل الأسيتون بمقدار يستحق الذكر.
ما هو تأثير هذه التجربة في آلية نزع الكربوكسيل؟

المسألة 14.25 اقترح آلية تفاعل نزع الكربوكسيل من حمض المالونيك الحر؟

المسألة 15.25 علل سهولة نزع الكربوكسيل النسبية من حمض فنيل البروبيوليك $C_6H_5C{\equiv}CCOOH$ في محلول قلوي.

5.25 ألكلة الإسترات والكيتونات المباشرة وغير المباشرة

Direct and indirect alkylation of esters and ketones

نستطيع بواسطة إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك اصطناع مستبدلات كل من الحموض ـ α والكيتونات ـ α. ولكن لماذا لا تسير المهمة بشكل مباشر؟ لماذا لا تحول الحموض (أو الإسترات) والكيتونات البسيطة إلى الكربانيونات الموافقة وتُترك لتتفاعل مع هاليدات الألكيل؟

يعود ذلك إلى العديد من العوائق هي: (أ) التكاثف الذاتي ـ التكاثف الألدولي في الكيتونات مثلاً (ب) الألكلة المتعددة poly alkylation (جـ) الألكلة على كلا ذرتي الكربون ـ α أو على ذرة كربون غير المقصودة وذلك في حالة الكيتونات غير المتناظرة. لنعالج مسألة التكاثف الذاتي. يتولد كربانيون، مثلاً، في كيتون بسيط، ولكن يمكن أن يهاجم الكربانيون هذا زمرة الكربونيل في جزيء كيتون ثان عوضاً عن مهاجمته جزيء هاليد الألكيل. نحتاج لتجنب هذا التكاثف الذاتي إلى الجمع بين أساس ـ مذيب يستطيع أن يحول بشكل سريع وجوهري الكيتون إلى الكربانيون قبل حدوث التكاثف الذاتي بمقدار محسوس. لقد اتخذت إجراءات بهدف حل هذه المشكلة، وهناك العديد من الطرق المتاحة لإجراء الألكلة مباشرة على الحموض والكيتونات ولكن إمكانية التطبيق محدودة.

بُذل عمل ضخم بهدف تطوير بدائل الألكلة المباشرة عبر إدخال زمرة أخرى بشكل مؤقت تؤدي وظيفة أو أكثر من الوظائف التي تؤدي إلى زيادة حموضة الهيدروجينات-α ومنع حدوث التكاثف الذاتي والألكلة مباشرة على موضع نوعي. يعد الاصطناع باستعمال إستر المالونيك وإستر أسيتو الأسيتيك من الاصطناعات النموذجية لهذه الطريقة.

ففي الاصطناع بطريقة إستر أسيتو الأسيتيك، مثلاً، تفرز زمرة الكاربتوكسي carbethoxy COOEt- فقط حموضة هيدروجينات ـ α واحدة حيث يحث عليها تفاعل الألكلة. تطرد زمرة الكاربتوكسي بسهولة بعد انتهاء عملية الألكلة بالحلمهة وبنزع الكربوكسيل.

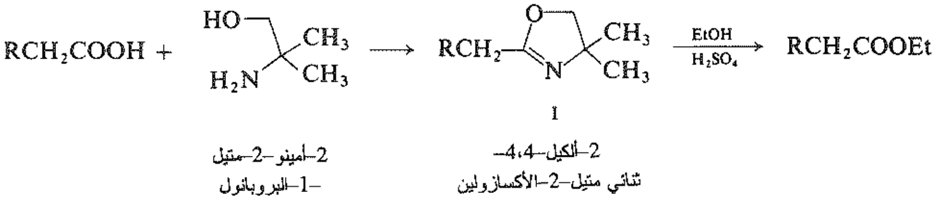
تصطنع الحموض الكربوكسيلية الطويلة السلسلة في الاصطناع الحيوي للدهون عبر سلسلة من الاصطناعات التي تعد في أساسها اصطناعات باستعمال إستر المالونيك. ومع أن التفاعلات في هذه الحالة تحفز بواسطة الأنزيمات إلا أن هذه المنظومة تقوم باستهلاك ثنائي أكسيد الكربون بهدف اصطناع مركب مالونيل malonyl ثم تكوين رابطة كربون-كربون لتنتهي بطرد ثنائي أكسيد الكربون.

دعنا نرى بعض الطرق البديلة للألكلة المباشرة بهدف الحصول على فكرة عن الأسلوب المتبع في حل مثل هذه المشاكل.

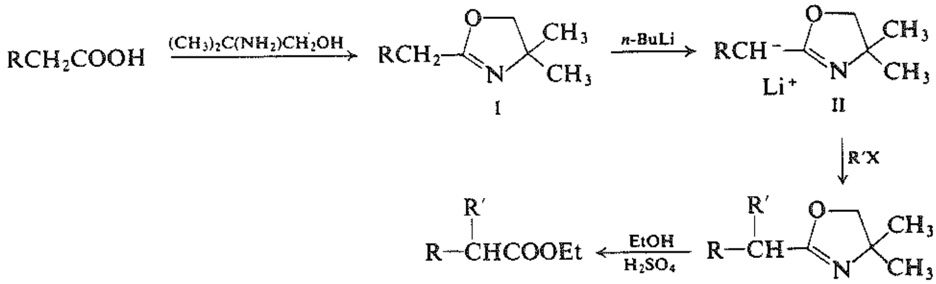
6.25 اصطناع الحموض والإسترات عبر 2- أوكسازولينات

Synthesis of acids and esters via 2–oxazolines

يعطي تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع 2-أمينو-2-متيل-1-البروبانول مركباً حلقياً لامتجانساً يدعى 2-أوكسازولين (I). يمكن أن يجدد هذا الحمض من هذا المركب على شكل الإستر الإتيلي عبر التحلل بالإيتانول ethanolysis:



فتح ماير A.I.Meyer (جامعة كولورادو) مؤخراً وباستعماله هذه الطريقة بهدف وقاية الزمرة الكربوكسيلية طريقاً رائعاً للحصول على حموض الأسيتيك المؤلكلة أو، بالتحوير، للحصول، على إسترات β-هيدروكسي.



تعطي معالجة 2-أوكسازولين مع أساس قوي، مثلاً نظامي بوتيل الليثيوم، المشتق الليثيومي II.

وكما في حالة إستر صوديو المالونيك، يمكن ألكلة هذا المشتق وعند الرغبة في إعادة ألكلته للحصول على مستبدل واحد أو مستبدلين اثنين على الكربون-α. يعطي التحلل بالإيتانول لِ 2-أوكسازولين الإستر المستبدل.

يتعلق هذا الاصطناع بعدة عوامل: (أ) سهولة تكون وحلمهة 2-أوكسازولين، (ب) احتفاظ هيدروجينات-α في مركب الأكسازولين بحموضتها (لماذا؟)، و(جـ) خمول حلقة 2-الأوكسازولين نحو المشتق الليثيومي. (تعد هذه الحلقة خاملة تجاه كاشف غرينيار أيضاً ويمكن استعمالها لحماية الزمرة الكربوكسيلية في مجموعة واسعة من الاصطناعات).

المسألة 16.25 ضع مخطط جميع خطوات اصطناع المركبات التالية مستعملاً طريقة الأوكسازولين وفق طريقة ماير:

(أ) حمض نظامي البوتيريك من حمض الأسيتيك، (ب) حمض إيزو البوتيريك من حمض الأسيتيك، (جـ) حمض إيزو البوتيريك من حمض البروبيونيك، (د) حمض β-فنيل البروبيونيك من حمض الأسيتيك.

المسألة 17.25 (أ) بيّن الصيغ البنيوية للمركبات من C إلى E

حمض 4-هيدروكسي حلقي الهكسان كربوكسيليك + $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2OH \rightarrow C(C_{11}H_{19}O_2N)$

$$C + CrO_3/\text{بيريدين} \longrightarrow D(C_{11}H_{17}O_2N)$$

$$D + C_6H_5MgBr \text{ ثم } C_2H_5OH,H_2SO_4 \longrightarrow E(C_{15}H_{18}O_2)$$

(ب) كيف يمكنك اصطناع $C_6H_5COCH_2CH_2COOH$ مستعملاً البنزين والتولوين وكواشف لاعضوية أليفاتية تحتاجها؟ (إرشاد انظر الفقرة 10.20). (جـ) كيف يمكنك الآن اصطناع $C_6H_5C(C_2H_5){=}CH{-}CH_2COOH$؟ (د) لخص اصطناعاً ممكناً لـ $p{-}CH_3CH_2CHOHC_6H_4COOC_2H_5$. (هـ) لِـ $C_6H_5CHOHC_6H_4COOC_2H_5{-}p$.

7.25 اصطناع الحموض والكيتونات باستعمال مركبات البوران العضوية

Organoborane synthesis of acids and ketones

يعطي تفاعل البوررة الهيدروجينية Hydroboration مع الألكنات مركبات ألكيلات البوران التي يمكن تحويلها عبر الأكسدة إلى الكحولات (الفقرة 18.9). تعد الأكسدة واحدة من عدة تفاعلات تقوم بها ألكيلات البوران. لقد بيّن براون H.C.Brown ومساعدوه (الفقرة 19.9) منذ اكتشاف البوررة الهيدروجينية عام 1957 أن ألكيلات البوران من أهم الكواشف العضوية المعروفة ذات الاستعمالات المتعددة. تتفاعل ألكيلات البوران مع برومو أسيتون بوجود أساس لتعطي ألكيل أسيتون ومع برومو أسيتات الإتيل لتعطي ألكيل أسيتات الإتيل.

$$\underset{\text{برومو الأسيتون}}{R_3B + BrCH_2COCH_3} \xrightarrow{\text{أساس}} \underset{\text{ألكيل أسيتون}}{R{-}CH_2COCH_3}$$

$$\underset{\text{برومو أسيتات الإتيل}}{R_3B + BrCH_2COOEt} \xrightarrow{\text{أساس}} \underset{\text{ألكيل أسيتات الإتيل}}{R{-}CH_2COOEt}$$

توضح الآلية التالية المقترحة آلية التفاعل مع برومو الأسيتون. ينزع الأساس (1) البروتون في الموقع α بالنسبة لكل من زمرة الكربونيل والبروم معطياً الكربانيون I:

$$(1)\qquad :Base^- + CH_2BrCOCH_3 \rightleftharpoons \underset{\text{I}}{{}^-CHBrCOCH_3} + H{:}Base$$

$$(2)\qquad R_3B + \underset{\text{I}}{{}^-CHBrCOCH_3} \longrightarrow \underset{\text{II}}{R_3\overset{\ominus}{B}{:}CHBrCOCH_3}$$

$$(3)\qquad \underset{\text{II}}{R{-}\overset{\ominus}{B}R_2{-}CHBrCOCH_3} \longrightarrow \underset{\text{III}}{R{-}BR{-}CHRCOCH_3} + Br^-$$

$$(4)\qquad \underset{\text{III}}{R_2B{-}CHRCOCH_3} + H{:}Base \longrightarrow R{-}CH_2COCH_3 + R_2B{:}Base$$

يتحد الكربانيون I بوجود أساس قوي (2) مع ألكيل البوران الحمضي (حمض لويس) معطياً II.

يعيد المركب الوسطي (II) بعد ذلك ترتيبه (3) مع فقد أيون الهاليد وتكون III. يعاني هذا الأخير (III) في (4) تحللاً بروتونياً (تفاعل حمض–أساس حسب برونستد ـ لوري) معطياً الكيتون المؤلكل.

تعد الخطوة (3) الخطوة الرئيسة التي تتكون فيها رابطة كربون ـ كربون جديدة. يحمل البورون في II شحنة سالبة تجعله متحركاً وينجذب بوساطة الكربون المجاور الذي يحمل زمرة مغادرة جيدة. تهاجر زمرة الألكيل إلى هذا الكربون، وتأخذ الكتروناتها معها، وتحل محل أيون الهاليد ذي الخواص الأساسية الضعيفة.

لدينا إذاً ثلاثة تفاعلات حمض–أساس، وتفاعل إزاحة زمرة ألكيل من النوع 2,1 1,2-alkyl shift وتعد جميعها من التفاعلات المألوفة. تتضمن الخطوة (1) تكون كربانيون وتتضمن الخطوة (3) هجوماً نوكليوفيلياً داخل جزيئي (S_N2) يقوم كربانيون مثل زمرة الألكيل أما الخطوة (4) فتتضمن ارتباط بروتون مع كربانيون أو كيان شبه كربانيوني.

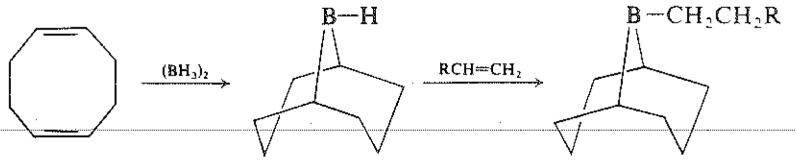
يسير التحلل البروتوني Protonolysis في ألكيلات البوران بصورة أصعب من التحلل البروتوني في مركبات أخرى مثل كواشف غرينيار. ومن الواضح أن سلوك التفاعل (4) ليس محكوماً بالتوازن بل بالسرعة. إذ يستولي الكربانيون $[RCHCOCH_3]^-$ المستقر بالطنين (الأكثر توافراً) على البروتون، وليس الأساس الأقوى $R:^-$.

> **المسألة 18.25** تعد مركبات ثلاثي ألكيل البوران خاملة تجاه الماء ولكنها تميل بوضوح إلى التحلل البروتوني بوساطة الحموض الكربوكسيلية. هل تستطيع اقتراح آلية نوعية للتحلل البروتوني لـ R_3B بوساطة حمض كربوكسيلي؟

يشبه سبيل الاصطناع باستعمال مركبات البوران العضوية إلى حد كبير كلاً من طريقتي الاصطناع باستعمال إستر أسيتو الأسيتيك وإستر المالونيك. تعطى وحدة الأستون بوساطة إستر أسيتو الأسيتيك، أو، هنا، بوساطة برومو الأسيتون، وتعطى أيضاً وحدة حمض الأسيتيك بوساطة إستر المالونيك، أو هنا، بوساطة إستر برومو الأسيتيك.

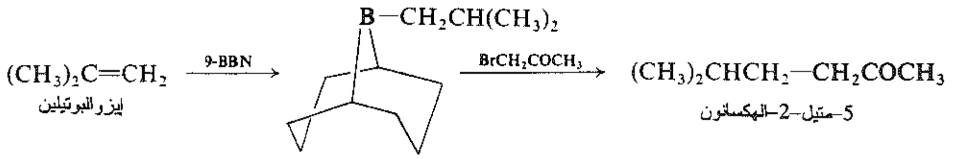
يلعب البروم في هذا الاصطناع الدور نفسه الذي تلعبه زمرة COOEt– ويتلخص بزيادة حموضة بعض هيدروجينات –α محدداً بذلك المكان من الجزيء الذي سيحدث عنده التفاعل، ويكون من السهل خروجه من الجزيء بعد انتهاء عمله. يكون رحيل Br– خلافاً لخروج COOEt– جزءاً متكاملاً من عملية الألكلة.

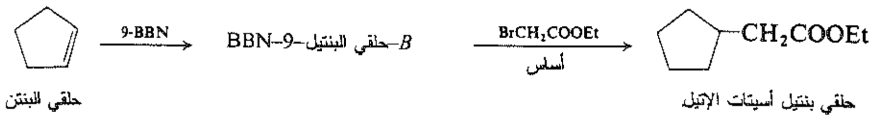
يعتمد المردود العالي على الاختيار المناسب للكواشف. إذ يعد 6,2–ثنائي–ثالثي بوتيل فينوكسيد البوتاسيوم الضخم، بشكل عام، أفضل أساس مستعمل لهذا الغرض. ويعد *B*–الكيل–9– بورا ثنائي حلقي [1.3.3] النونان أو ما يدعى «*B*–ألكيل–9–NBB» أفضل عميل ألكلة متاح في البورة الهيدروجينية المتعاقبة للألكنات:



1، 5–حلقي الأوكتادايين — 9–بورا ثنائي حلقي [1.3.3] النونان (9-BBN) بمثابة ديمر — *B*–الكيل–9–بورا ثنائي حلقي [1.3.3] النونان (*B*–ألكيل–9-BBN)

وتكون محصلة التفاعل الإجمالي تحويل الألكنات إلى كيتونات وإسترات. مثال:





يمكن أن يستعمل بالإضافة إلى برومو الأسيتون مركبات بروموميتيل كيتون أخرى ($BrCH_2COR$) لدى توافرها. ينجز تفاعل البورمة بأفضل طريقة ممكنة باستعمال بروميد النحاس على كيتونات لا تحوي زمرة R فيها هيدروجينات ـ α التي يمكنها أن تنافس هيدروجينات زمرة المتيل: مثل أسيتوفينون أو متيل ثالثي بوتيل الكيتون.

> **المسألة 19.25** ضع مخطط جميع خطوات اصطناع المركبات التالية مستخدماً 9–BBN مع أي من الألكنات والحموض غير المهلجنة أو الكيتونات:
>
> (أ) 2–الهبتانون
>
> (ب) حمض 4– متيل البنتانوئيك
>
> (جـ)4–متيل–2–الهكسانون
>
> (د) 1–حلقي هكسيل–2–البروبانون
>
> (هـ) أسيتات (مفروق–2–متيل حلقي بنتيل) الإتيل
>
> (و) 1–فنيل–4–متيل–1–البنتانون
>
> (ز) 1–حلقي بنتيل–3,3–ثنائي متيل–2–البوتانون

8.25 ألكلة المركبات الكربونيلية عن طريق الإنأمينات

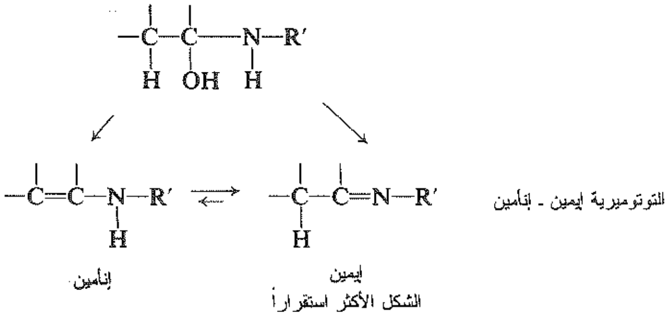
Alkylation of carbonyl compunds via enamines

تتفاعل الأمينات كما هو متوقع، مع المركبات الكربونيلية وفق تفاعل إضافة نوكليوفيلي. يعاني منتج الإضافة البدئي، عندما يكون الأمين أولياً، عملية نزع ماء (قارن الفقرة 11.18) مكوناً مركباً يحتوي على رابطة كربون–نتروجين مزدوجة يدعى إيمين Imine.

$$\rangle C{=}O + H_2NR' \longrightarrow -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-NHR' \longrightarrow \rangle C{=}NR'$$

أمين أولي   إيمين

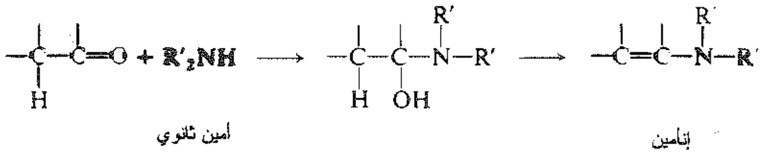
يحدث الحذف مع هذا التوجيه حتى عند احتواء المركب الكربونيلي على هيدروجين ـ α، أي أن الإيمين هو المنتج المفضل أكثر من الإنأمين (يعبر المقطع «إن ene» عن الرابطة المزدوجة كربون–كربون ويعبر المقطع «أمين» عن الزمرة الأمينية).



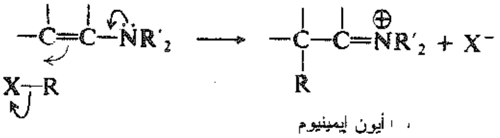
يتحول الإنأمين في حال تشكله وبسرعة وفق التماكب التوتوميري المبين آنفاً إلى الإيمين وهو الشكل الأكثر استقراراً.

تضاهي هذه المنظومة إلى حد كبير المنظومة كيتو–أنول. (الفقرتان 10.12 و4.21). ويكون البروتون حمضياً لذلك ينفصل بسهولة كبيرة عن الأنيون الهجين ويمكن أن يعود إما إلى الكربون أو النتروجين ولكنه ينزع عند العودة إلى الكربون إلى البقاء هناك. يدعم التوازن تشكل الحمض الأضعف.

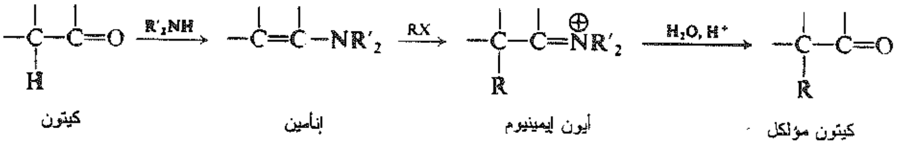
يمكن أن يتفاعل أيضاً أمين ثانوي مع مركب كربونيلي معطياً نفس النوع من المنتجات البدئية الخاصة. ويلاحظ هنا عدم وجود أي هيدروجين متبق على النتروجين، وعند ذلك يجب أن يحدث تفاعل نزع الماء في الاتجاه الآخر ليكون رابطة مزدوجة كربون–كربون، ويكون المنتج إنأميناً مستقراً.



بيّن غيلبرت ستورك Gilbert Stork (جامعة كولومبيا) عام 1954 كيفية استعمال الإنأمين في تفاعلات ألكلة وأسيلة الألهيدات والكيتونات وقد درست منذ ذلك الحين الإنأمينات بشكل مكثف واستعملت على نطاق واسع في العديد من تطبيقات الاصطناع العضوي. وسوف نحاول الآن فهم التعليل على أساس كيمياء الإنأمينات واستعمالاتها. ترتكز الأهمية التطبيقية للإنأمينات على احتوائها على كربون نوكليوفيلي. ويعد الشفع الالكتروني غير المشارك على النتروجين، في التحاليل النهائية، مسؤولاً عن هذه الخواص النوكليوفيلية مما يتيح إمكانية حدوث هجوم نوكليوفيلي بوساطة كربون الإنأمين.



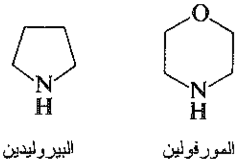
هذا ويكون منتج الألكلة أيون إيمينيوم، يتحلمه هذا الأيون بسهولة لتحديد الزمرة الكربونيلية. يعبر التفاعل التالي عن العملية الإجمالية:



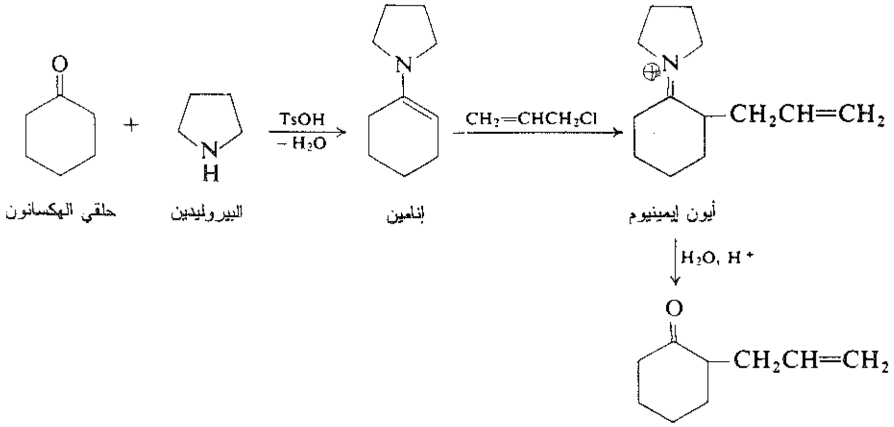
يتميز النتروجين في الإنأمينـات بخـواص نوكليوفيليـة أيضـاً إلا أن الهجـوم فـي ذلـك الموقـع الـذي يعطـي أيونـات الأمونيوم الرابعية تفاعل جانبي غير مرغوب فيه. تحول غالباً مركبات N–المؤلكلة بالتسخين إلى منتجـات C–المؤلكلـة المنشودة).

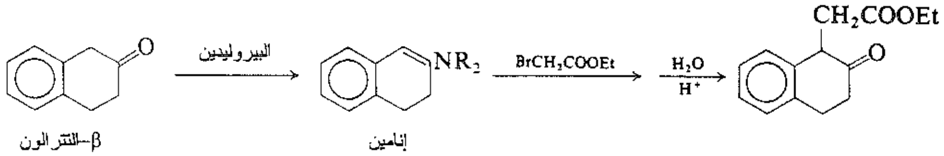
يلعب النتروجين في الإنأمينات الدور نفسه الذي يلعبه في كيمياء الأمينات العطرية– وهذا غير مفـاجئ، إذا أدركنـا أن الإنأمينات، برغم كل شيء، ليست إلا أمينات الفنيل (تذكر التشابه بين هاليدات الأريل وهاليدات الفينيـل). تتضمـن برومة الأنيلين على سبيل المثال هجوماً الكتروفيلياً بوساطة البروم على الحلقة العطرية وتتضمن من وجهة نظر معاكسة، ومقبولة بالدرجة ذاتها، هجوماً نوكليوفيلياً على البروم تقوم به ذرات كربون الحلقة حيث يقدم النتروجين الإلكترونات.

تعد المركبات الحلقية اللامتجانسة مثل البيروليدين Pyrrolidine والمورفوليـن Morpholine الأمينـات الثانويـة التـي يشيع استعمالها.



حُصل على أفضل مردود من التفاعل مع هاليدات تفاعلية مثل هاليدات البنزيل وهاليدات الألكيل وα–هالو الإسترات وα–هالو الكيتونات مثال:

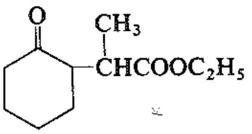


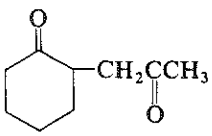


مسألة 20.25 أوجز جميع خطوات تحضير المركبات التالية باستعمال الاصطناع وفق الإنأمين:

(أ) 2–بنزيل حلقي الهكسانون

(ب) 2,2–ثنائي متيل–4–البنتنال

(جـ) 

(د) 

(هـ) 2-(2، 4-ثنائي نتروفنيل) حلقي الهكسانون

(و) 2,2-ثنائي متيل-3-أكسو البوتانال، $CH_3COC(CH_3)_2CHO$

مسألة 21.25 بيّن الصيغ البنيوية للمركبات F-K:

(أ) $F(C_9H_{15}ON) \rightarrow$ TsOH ثم، المورفولين + حلقي البنتانون

$F + C_6H_5CHO$ ثم، $H_2O,H^+ \rightarrow G(C_{12}H_{12}O)$

(ب) $H(C_8H_{17}N) \rightarrow$ ثالثي بوتيل الأمين + إيزو البوتير ألدهيد

$H + C_2H_5MgBr \rightarrow I(C_8H_{16}NMgBr) + J$

$I + C_6H_5CH_2Cl$ ثم، $H_2O,H^+ \rightarrow K(C_{11}H_{14}O)$

مسائل

1. لخّص اصطناع كل من المركبات التالية انطلاقاً من إستر المالونيك وأية كواشف أخرى.

(أ) حمض نظامي الكابروئيك

(ب) حمض أيزو البوتيريك

(جـ) حمض β-متيل البوتيريك

(د) حمض α,β-ثنائي متيل البوتيريك

(هـ) حمض 2-إتيل البوتنوئيك

(و) حمض ثنائي بنزيل الأسيتيك

(ز) حمض α,β-ثنائي متيل السوكسنيك

(ح) حمض الغلوتاريك

(ط) حمض حلقي البوتان كربوكسيليك.

2. لخص اصطناع كل من المركبات التالية انطلاقاً من إستر أسيتو الأسيتيك وأية كواشف أخرى تحتاجها.
أجب على (ي) -(م) بعد المسألة (11)

(أ) متيل إتيل كيتون

(ب) 3-إتيل-2-البنتانون

(جـ) 3-إتيل-2-الهكسانون

(د) 5-متيل-2-الهبتانون

(هـ) 6,3-ثنائي متيل-2-الهبتانون

(و) حمض 4-أكسو-2-متيل البنتانوئيك

(ز) حمض γ-هيدروكسي-نظامي الفاليريك

(ح) 3-متيل-2-الهكسانول

(ط) 2،5-ثنائي متيل الهبتان

(ي) حمض β-متيل الكابروئيك

(ك) حمض β-متيل البوتيريك

(ل) حمض متيل السوكسنيك

(م) 2،5-الهكسان ديول.

3. ما هو المنتج المتوقع من حلمهة 2-كربتوكسي حلقي البنتانون بوساطة قلوي ممدد (انظر المسألة 25.21)؟
اقترح طريقة اصطناع مركب 2- متيل حلقي البنتانون ؟

4. بيّن بنى كل من المركبات من A إلى J

(أ) $A(C_{17}H_{28}O_8) \rightarrow$ 2 مول إستر صوديو المالونيك + 3,1-ثنائي برومو البروبان

A + ‏2 مول إيتوكسيد الصوديوم , CH_2I_2 ثم ← $B(C_{18}H_{28}O_8)$

B + OH^- ,حرارة , H^+ ثم حرارة، ثم ← $C(C_8H_{12}O_4)$

(ب) ‏2 مول إستر صوديو المالونيك + بروميد الإيتيلين ← $D(C_{16}H_{26}O_8)$

D + ‏2 مول إيتوكسيد الصوديوم، ثم 1 مول بروميد الإيتيلين ← $E(C_{18}H_{28}O_8)$

E + OH^- ,حرارة ,H^+ ثم حرارة, ثم ← $F(C_8H_{12}O_4)$

(جـ) ‏2 مول إستر صوديو المالونيك + I_2 ← $G(C_{14}H_{22}O_8)$ + 2NaI

G + OH^- ,حرارة ,H^+ ثم حرارة, ثم ← $H(C_4H_6O_4)$

(د) D + ‏2 مول إيتوكسيد الصوديوم و I_2 ثم ← $I(C_{16}H_{24}O_8)$

I + OH^- ,حرارة ,H^+ ثم حرارة, ثم ← $J(C_6H_8O_4)$

(هـ) اقترح اصطناعاً ممكناً لكل من حمض 3,1–حلقي البنتان ثنائي الكربوكسيليك.

حمض 2,1–حلقي البنتان ثنائي الكربوكسيليك.

حمض 1,1–حلقي البنتان ثنائي الكربوكسيليك.

5. بيّن بنى كل من المركبات من K إلى O

بروميد الألليل + Mg ← $K(C_6H_{10})$

K + HBr ← $L(C_6H_{12}Br_2)$

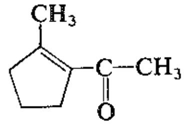
L + زيادة إستر صوديو المالونيك ← $M(C_{13}H_{23}O_4Br)$

M + إيتوكسيد الصوديوم ← $N(C_{13}H_{22}O_4)$

N + OH^- ,حرارة ,H^+ ثم حرارة, ثم ← $O(C_8H_{14}O_2)$

6. تتكون مركبات 1,1–ثنائي كلورو حلقي البروبان من تسخين ثلاثي كلورو أسيتات الصوديوم مع الألكنات في محلول دي غليم Diglyme. كيف تعلل ذلك؟

7. (أ) كيف تستطيع اصطناع 7,2–الأوكتاديون؟ (انظر المسألة 2.25). (ب) يتفاعل، في الواقع، الكيتون المتوقع معطياً:



كيف يحدث التفاعل الأخير؟ وإلى أي نمط عام ينتمي؟ (جـ) كيف تصطنع 6,2–الهبتان ديون؟ (د) ماذا يحدث لهذا الكيتون تحت الشروط السائدة في (ب)؟

8. لخص خطوات الاصطناع الممكن لكل من المركبات التالية انطلاقاً من إسترات بسيطة:

(أ) 2,1–حلقي البنتانديون (انظر المسألة 21. 28).

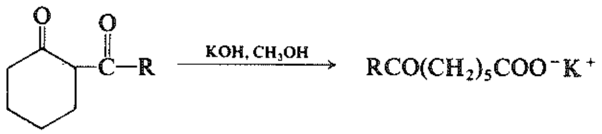
(ب) $CH_3CH_2CH_2COCOOC_2H_5$ (انظر المسألة 9.25)

9. لخص اصطناع المنومات التالية انطلاقاً من مركبات متوافرة (انظر الفقرة 23.20):
(أ) حمض 5,5–ثنائي إتيل البار بيتوريك (باربيتال, فيرونال– طويل التأثير).
(ب) حمض 5–ألليل–5–(2–بنتيل) الباربيتوريك (سيكونال–قصير التأثير).
(جـ) حمض 5–إتيل–5–إيزوبنتيل البابيتوريك (أميتال–متوسط التأثير).

10. (أ) قارن بين بنى كل من حمض الباربيتوريك والفيرونال (حمض 5,5–ثنائي إتيل الباربيتوريك).
(ب) فسر سبب حموضة الفيرونال المعتبرة ($K_a = 10^{-8}$)

11. يتحول إستر أسيتو الأسيتيك لدى معالجته بقلوي مركز إلى 2 مول من أسيتات الصوديوم.
(أ) لخص خطوات الآلية الملائمة لهذا التفاعل؟ (انظر الفقرتين 11.21 و 26.8).
(ب) تعاني إسترات أسيتو الأسيتيك المستبدلة أيضاً مثل هذا التفاعل. ضع مخططاً يبين خطوات طريقة اصطناع عامة انطلاقاً من إستر أسيتو الأسيتيك حتى الحموض الكربوكسيلية.
(جـ) لخص خطوات اصطناع 2–الهكسانون وفق إستر أسيتو الأسيتيك. وما هي الحموض التي تتكون بمثابة منتجات ثانوية؟ ضع مخطط إجراء تنقية الكيتون المنشود. (تذكر أن الألكلة تجري في الكحول وأن NaBr يتشكل وأنه يستعمل أساس مائي في الحلمهة وأن الكحول الإيتيلي أحد منتجات هذه الحلمهة).

12. (أ) اقترح آلية توضح التشطر القلوي في مركبات β–ثنائية الكيتون مثال:



(ب) لخص خطوات اصطناع حمض 7–فنيل الهبتانوئيك انطلاقاً من حلقي الهكسانون ومستعملاً أي كواشف أخرى تحتاجها. (جـ) كرر السؤال السابق على اصطناع حمض البنتاديكان ديوئيك، $HOOC(CH_2)_{13}COOH$.

13. اذكر بنى كل المركبات من P إلى S:
$P(C_{11}H_{22}O_3)$ ← H_2O, Zn ثم + برومو أسيتات الإتيل+ الهبتانال (ألدهيد الهبتان)
$Q(C_{11}H_{20}O_3)$ ← CrO_3 في حمض الأسيتيك الثلجي + P
$R(C_{18}H_{26}O_3)$ ← ثم كلوريد البنزيل, إيتوكسيد الصوديوم + Q
$S(C_{15}H_{22}O)$ ← تسخين, ثم H^+, حرارة, OH^- + R
معلومات مفيدة: تعمل مركبات الزنك العضوية فيما يدعى تفاعل رفورماتسكي Reformatsky مثل كواشف غرينيار (غير التفاعلية بعض الشيء).

14. يعطي معالجة 5,1–حلقي الأوكتاديئن مع ثنائي البوران مادة T التي تتأكسد بوساطة H_2O_2 القلوي إلى مزيج من 72% مقرون–1,5–حلقي الأوكتان ديول و28% مقرون–4,1–حلقي الأوكتان ديول.
نحصل لدى تقطير T تقطيراً مرتداً، مدة ساعة واحدة في محلول THF، على جسم صلب متبلور أبيض U يتأكسد إلى 99% مقرون–5,1–حلقي الأوكتان ديول النقي.
(أ) ماهو المركب T ؟ ما هو المركب U؟ (ب) علل تحول T إلى U.

15. يتحول 6,2–ثنائي كلور البنزألدهيد لدى معالجته مع KOH المركز إلى 3,1–ثنائي كلور البنزين فورمات البوتاسيوم. بيّنت الحركية وجود توازن بين الألدهيد ومولين من أيون الهيدروكسيد مع المركب المتوسط التفاعلي الذي يعطي في النهاية المنتج.

(أ) لخص الآلية المحتملة التي تنسجم مع هذه الحقائق (إرشاد: انظر الفقرة 13.18). (ب) كيف تفسر الاختلاف في السلوك بين هذا الألدهيد وأغلب الألدهيدات العطرية تحت هذه الشروط؟

16. اذكر الصيغ البنيوية لكل المركبات من V إلى W وبيّن بدقة كيف يتكون كل مركب:

γ–بوتيرو لاكتون + $CH_3ONa \rightarrow V(C_8H_{10}O_3)$

V + مركز $HCl \rightarrow W(C_7H_{12}OCl_2)$

W + مائي NaOH ← ثنائي حلقي بروبيل الكيتون

17. جرى التحقق من بنية النيروليدول nerolidol $C_{15}H_{26}O$، وهو تربين موجود في زيت النيرولي، وفق الاصطناع التالي:

كلوريد الجيرانيل (RCl) + إستر صوديو أسيتو الأسيتيك ← $X(RC_6H_9O_3)$

X + $Ba(OH)_2$,H^+ تسخين، ثم ← $Y(RC_3H_5O)$

$Y + NaC\equiv CH_9, H_2O$ ثم ← $Z(RC_5H_7O)$

Z $\xrightarrow{\text{إرجاع}}$ $AA(RC_5H_9O)$ النيروليدول،

(أ) اذكر بنية النيروليدول مستخدماً R لتمثيل زمرة الجيرانيل.

(ب) إشارة إلى المسألة 29، من مسائل نهاية الفصل 17، ماهي الصيغة الكاملة للنيروليدول؟

18. يثبت الاصطناع التالي بنية المنتون $C_{10}H_{18}O$ وهو تربين موجود في زيت النعنع:

β–متيل بيميلات الإتيل + إيتوكسيد الصوديوم, H_2O ثم ← $BB(C_{10}H_{16}O_3)$

BB + إيتوكسيد الصوديوم, ثم يوديد ايزوالبروبيل ← $CC(C_{13}H_{22}O_3)$

$CC + OH^-$ حرارة, ثم H^+, حرارة ← المنتون

(أ) ما هي بنى المنتون المنسجمة مع هذا الاصطناع؟ (ب) ماهي البنية الأرجح اعتماداً على قاعدة الإيزوبرين (الفقرة 25.11)؟

(جـ) يعطي المنتون لدى إرجاعه بمرجع قوي بارا المنتان,4–إيزوبروبيل–1–متيل حلقي الهكسان. ما هي البنية أو البنى الأرجح للمنتون؟

19. يثبت الاصطناع التالي بنية حمض الكافورونيك Camphoronic acid (منتجّ تدرك تربين الكافور).

إستر صوديو أسيتو الأسيتيك + $CH_3I \longrightarrow DD \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{CH_3I} EE(C_8H_{14}O_3)$

EE + برمو أسيتات الإتيل + Zn ,H_2O ثم ← $FF(C_{12}H_{22}O_5)$

$FF + PC_{15}$,KCN ثم ← $GG(C_{13}H_{21}O_4N)$

$GG + H_2O$,H^+, حرارة ← حمض الكافورنيك $(C_9H_{14}O_6)$

ما هي بنية حمض الكافورنيك؟

20. يعد كل من حمض التربيك terebic acid وحمض التربينيليك terpenylic acid منتجين من منتجات أكسدة الـتربين α–التربينول α–terpneol. أثبتت بنيتا هذين المركبين أول مرة وفق الاصطناع التالي:

إستر صوديو أسيتو الأسيتيك + كلورو أسيتات الإتيل → $HH(C_{10}H_{16}O_5)$

$HH + CH_3MgI$ 1 مول, H2O ثم → $II(C_{11}H_{20}O_5)$

$II + OH^-$,H_2O ,حرارة, H^+ ثم → $[JJ(C_7H_{12}O_5)]$ → حمض التربيك $(C_7H_{10}O_4)$

HH + إيتوكسيد الصوديوم، ثم كلورو أسيتات الإتيل → $KK(C_{14}H_{22}O_7)$

$KK + OH^-$,ساخن, H^+ ثم → $LL(C_7H_{10}O_5)$

LL + كحول إيتيلي, H^+ → $MM(C_{11}H_{18}O_5)$

$MM + CH_3MgI$ 1 مول, H_2O ثم → $NN(C_{12}H_{22}O_5)$

$NN + OH^-$,H_2O ,حرارة, H^+ ثم → $[OO(C_8H_{14}O_5)]$ → حمض التربينيليك $(C_8H_{12}O_4)$

ماهي بنية كل من حمض التربيك وحمض التربينيليك؟

21. (أ) ما هي الصيغ البنيوية لكل من المركبات PP وQQ:

أوكسازولين I (الفقرة 6.25، R=H) + نظامي بوتيل الليثيوم، $CH_3(CH_2)_5CHO$ ثم ⟶ PP

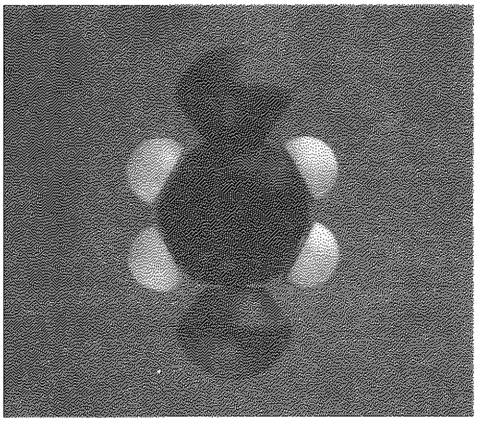
$PP + EtOH, H_2SO_4 \longrightarrow QQ(C_{11}H_{22}O_3)$

(ب) لخص كل خطوات اصطناع 3–(نظامي بروبيل)–3–هيدروكسي هيكسانوات الإتيل.

(جـ) وأيضاً اصطناع 2–إتيل–3–فنيل–3–هيدروكسي بروبانوات الإتيل.

PART TWO القسم الثاني

Special Topics مواضيع خاصة



26

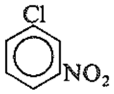
Aryl Halides هاليدات الأريل

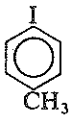
Nucleophilic Aromatic Substitution الاستبدال العطري النوكليوفيلي

1.26 البنية Structure

هاليدات الأريل مركبات تحتوي على هالوجين مرتبط بالحلقة العطرية مباشرة. وهي تملك الصيغة العامة ArX حيث تعني Ar الفنيل أو الفنيل المستبدل أو الزمرة المشتقة من منظومات عطرية أخرى (مثل النفتالين، الفقرة 12.14):

برومو البنزين


ميتا كلورو نترو البنزين


بارا-يودوالتولوين

حمض أورتو-كلوروالبنزوئيك

ليس هاليد الأريل أي مركب هالوجيني يحتوي على الحلقة العطرية. فكلوريد البنزيل مثلاً ليس هاليد أريل، لأن الهالوجين فيه لا يرتبط بالحلقة العطرية.

وهو يعد من حيث بنيته وخواصه، ببساطة هاليد ألكيل، وقد درس سابقاً (الفصل 16).

ندرس الآن هاليدات الأريل في فصل مستقل، لأنها تختلف عن هاليدات الألكيل بطرائق تحضيرها و خواصها. وهي تنتمي إلى صنف من المركبات غير فعالة نسبياً تجاه تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي المميزة لهاليدات الألكيل. يزيد وجود زمر معينة أخرى على الحلقة العطرية تفاعلية هاليدات الأريل زيادة كبيرة، أما في غياب مثل هذه الزمر فيمكن إجراء التفاعل باستخدام كواشف أساسية أو عند درجات عالية من الحرارة. سنجد أن الاستبدال النوكليوفيلي العطري يمكن أن يجري وفق طريقتين هما: آلية الإزاحة الثنائية الجزيئية bimolecular displacement mechanism في حالة هاليدات الأريل المنشطة، وآلية الحذف ـ إضافة elimination – addition mechanism التي تتضمن المركب المتوسط المتميز الذي يدعى البنزاين benzyne .

سيكون مفيداً مقارنة هاليدات الأريل مع هاليدات معينة أخرى ليست عطرية البتة، مثل هاليدات الفينيل vinyl halides وهي مركبات يرتبط فيها الهالوجين مباشرة إلى كربون مزدوج الارتباط.

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-X$$

هاليد فينيل

تبدي هاليدات الفينيل التي رأيناها سابقاً تشابهاً مهماً مع هاليدات الأريل، حيث يحتوي كل مركب من هذين النوعين زمر وظيفية أخرى إلى جانب الهالوجين: تحتوي هاليدات الفينيل على رابطة مزدوجة كربون–كربون تخضع لتفاعلات الإضافة الالكتروفيلية، أما هاليدات الأريل فتحتوي على حلقة تخضع للاستبدال الالكتروفيلي. يمارس الهالوجين في كل من هذه التفاعلات تأثيراً غير عادي في التفاعلية والتوجيه. تقوم الهالوجينات بدور مخمل في الإضافة الالكتروفيلية وتوجه حسب قاعدة مركوفنكوف Markovnikov، أما في الاستبدال الالكتروفيلي فتخمل أيضاً وتوجه إلى الأورتو والبارا (الفقرة 19.15). يعزى تأثير الهالوجين في الحالتين كلتيهما إلى فعل عوامل متعاكسة. يسحب الهالوجين بفعل تأثيره التحريضي الإلكترونات ويخمل الجزيء بمجمله تجاه الهجوم الالكتروفيلي. ويمنح الهالوجين الإلكترونات بفعل تأثيره الطنيني ويميل إلى التنشيط تجاه الهجوم نحو مواضع معينة.

مسألة 1.26 ارسم جميع البنى الموافقة، وعلل بالتفصيل ما يلي: (أ) تجري إضافة يوديد الهيدروجين إلى كلوريد الفينيل ببطء أكبر من إضافته إلى الإيتيلين، ويكون المنتج المسيطر 1–كلورو–1–يودو الإيتان ؛ (ب) تكون نترتة كلورو البنزين أبطأ كثيراً من نترتة البنزين، وتجري بصورة مسيطرة في الأورتو والبارا.

يسير التشابه بين هاليدات الأريل والفينيل أبعد من ذلك، فكلاهما غير فعال تجاه الاستبدال النوكليوفيلي وسنرى أن ذلك يعود بصورة أساسية للسبب نفسه. أضف إلى ذلك أن التفاعلية المنخفضة تعود جزئياً، على الأقل، إلى الخاصة البنيوية المسؤولة عن التأثير غير العادي لهذه المركبات في الهجوم الالكتروفيلي وهي صفة الرابطة المزدوجة الجزئية (غير التامة) للرابطة كربون ـ هالوجين.

يجب أن نتذكر أن هاليدات الأريل منخفضة التفاعلية تجاه مجموعات معينة من التفاعلات النموذجية المميزة لهاليدات الالكيل المدروسة على نطاق واسع. وقبل عام 1953 وجد أن هاليدات الأريل قامت بتفاعل واحد فقط وكانت نتائجه فقيرة نوعاً ما. وقد أصبح أكثر وضوحاً أن هاليدات الأريل قادرة فعلاً على عمل عدد من الأشياء المختلفة، وقد أصبح من الضروري توفر شروط خاصة، وكذلك توفر المهارة لمراقبة ماذا يحدث، كما هو الحال مع الالكانات غير الفعالة. (الفقرة 18.3). وسنجد الوقت لدراسة اثنين فقط من هذه التفاعلات.ولكن يجب أن ندرك أن هناك تفاعلات أخرى مثل التفاعلات الجذرية الحرة، والتفاعلات التي سماها جوز يف بونّيه Joseph Bunnett (الفقرة 19.8) الرقص الهالوجيني المحفز بأساس (المسألة 17، من مسائل نهاية هذا الفصل).

2.26 الخواص الفيزيائية Physical properties

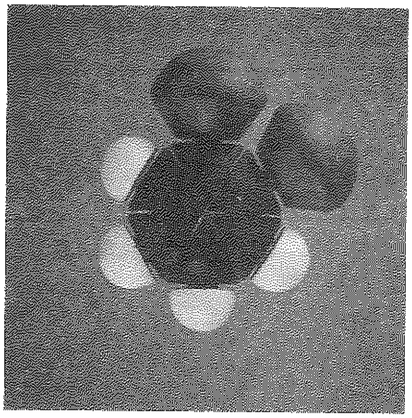
تشبه الخواص الفيزيائية لهاليدات الأريل كثيراً الخواص الفيزيائية الموافقة لهاليدات الالكيل، ما لم تكن قد أصابها التعديل بوجود زمرة وظيفية أخرى. فكلورو البنزين وبرومو البنزين يملكان نقاط غليان قريبة جداً من نقاط غليان كلوريد نظامي الهكسيل وبروميد نظامي الهكسيل، وتشبه هاليدات الأريل هاليدات الألكيل في كونها غير ذوابة في الماء، و ذوابة في المذيبات العضوية.

الجدول 1.26 : هاليدات الأريل

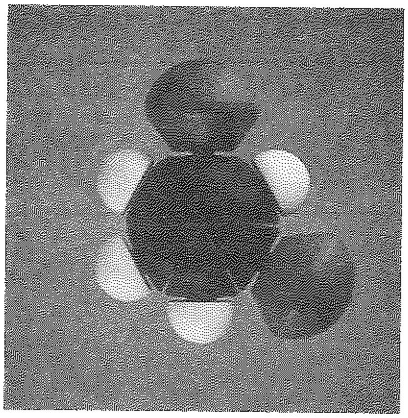
			أورتو		ميتا		بارا	
	ن.ا °س	ن.غ °س	ن.ا °س	ن.غ °س	ن.ا °س	ن.غ °س	ن.ا °س	ن.غ °س
فلورو البنزين	-45	85						
كلورو البنزين	-45	132						
برومو البنزين	-31	156						
يودو البنزين	-31	189						
فلورو التولوين				115	-111	115		116
كلورو التولوين			-34	159	-48	162	8	162
برومو التولوين			-26	182	-40	184	28	185
يودو التولوين				206		211	35	211
ثنائي فلوروالبنزين			-34	92	-59	83	-13	89
ثنائي كلوروالبنزين			-17	180	-24	173	52	175
ثنائي برومو البنزين			6	221	-7	217	87	219
ثنائي يودو البنزين			27	287	35	285	129	285
نترو كلوروالبنزين			32	245	48	236	83	239
2،4-ثنائي نتروكلوروالبنزين	53	315						
2،4،6-ثلاثي نترو كلوروالبنزين (كلوريدالبيكريل)	83							
كلوريد الفينيل	-160	-14						
بروميد الفينيل	-138	16						

توضح الثوابت الفيزيائية المدرجة في الجدول 1.26 جيداً نقطة درست سابقاً (الفقرة 4.16) تتعلق بنقاط الغليان والانصهار للمماكبات أورتو وميتا وبارا. تملك ثنائي هالوالبنزينات المتماكبة مثلاً، نقاط غليان متقاربة جداً، تتراوح بين 173°س و 180°س لثنائي كلوروالبنزينات، وبين 217°س و 221°س لثنائي برومو البنزينات، وبين 285°س و 287°س لثنائي يودو البنزينات.أما نقاط انصهار المركبات نفسها فتتراوح في مجالات أوسع، فتكون نقطة انصهار المماكب بارا في كل حالة أعلى من نقطة انصهار المماكب ميتا أو المماكب أورتو بما يتراوح ما بين 70 ـ 100°س. وتبدي الثوابت الفيزيائية لهالوالتولينات علاقة مشابهة.

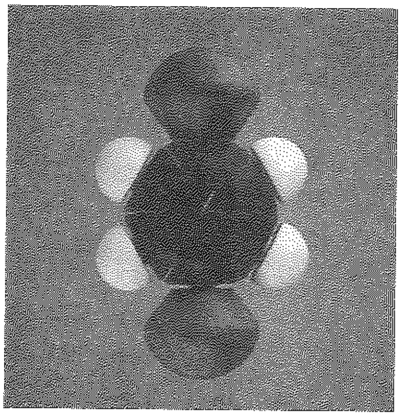
نرى مرة أخرى أن المماكب بارا، الذي يملك البنية الأكثر تناظراً، ينتظم في الشبكة البلورية بصورة أفضل، ولذلك يكون له نقطة الانصهار الأعلى (الشكل 1.26، في الصفحة التالية). يمكننا أن نرى كيف يرسب منتج التفاعل، الذي يحتوي على المماكبين أورتو و بارا غالباً بلورات المماكب بارا فقط عند التبريد. ويكون أيضاً المماكب بارا، الذي يملك نقطة الانصهار الأعلى، أقل ذوباناً في المذيب المدروس من المماكب أورتو بسبب القوى داخل البلورية القوية، ولذلك فإنه من الممكن تنقية المماكب بارا غالباً بإعادة التبلور. أما المماكب أورتو الباقي في المحلول فيظل، عموماً، شديد التلوث بالمماكب بارا ومن الصعب تنقيته.



(أ)



(ب)



(جـ)

الشكل 1.26 : البنية الجزيئية و الخواص الفيزيائية :تأثير التناظر. نماذج ثنائي كلورو البنزينات :(أ) أورتو، ن.ا. -17°س؛ (ب) ميتا، ن.ا -24°س؛ (جـ) بارا، ن.ا 52°س. المماكب بارا هو الأكثر تناظراً وينتظم في الشبكة البلورة بصورة أفضل، ويملك نقطة الانصهار الأعلى و الذوبانية الأقل.

3.26 التحضير Preparation

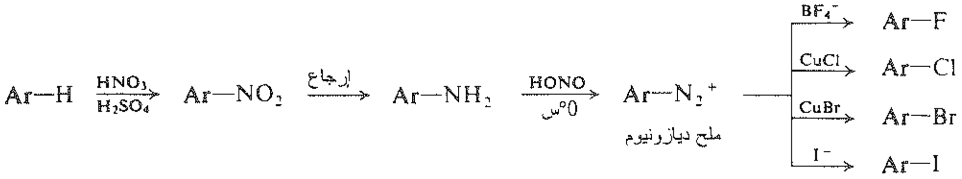
تحضر هاليدات الأريل غالباً في المختبرات بالطرائق الواردة أدناه، ويمكن تحضيرها على سلم صناعي بتكييف هذه الطرائق.

نلاحظ أن هذه الطرائق تختلف اختلافاً ملحوظاً عن طرائق تحضير هاليدات الألكيل. (أ) تكون الهلجنة المباشرة للحلقة العطرية أكثر فائدة من الهلجنة المباشرة للألكانات ؛وعلى الرغم من إمكانية تشكل مزائج (أي أورتو+بارا) فإن الهجوم ليس عشوائياً كما هو الحال في الهلجنة الجذرية الحرة للهيدروكربونات الأليفاتية. (ب) يمكن تحضير هاليدات الألكيل غالباً من الكحولات الموافقة؛ أما هاليدات الأريل فلا يمكن تحضيرها من الفينولات. والطريقة البديلة و الأكثر شيوعا لتحضير هاليدات الأريل هي إبدال النتروجين في أملاح الديازونيوم. وترينا المعادلات الآتية أن تحضير هاليدات الأريل يأتي في نهاية الأمر من زمرة النترو التي تدخل مباشرة إلى الحلقة. وقد وجد من وجهة نظر الاصطناع أن العلاقة بين مركبات النترو العطرية و هاليدات الأريل تشبه العلاقة بين الكحولات و هاليدات الألكيل (نوقشت

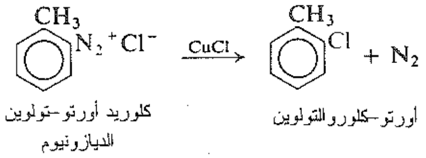
تفاعلات أملاح الديازونيوم بالتفصيل في الفقرتين 12.23 و 13.23).

تحضير هاليدات الأريل

1. من أملاح الديازونيوم. نوقشت هذه الطريقة في الفقرتين 13.23 و 3.26.



أمثلة:

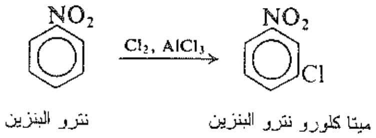


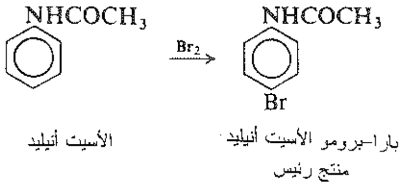
2. الهلجنة. نوقشت في الفقرتين 11.15 و 13.16.

$$Ar—H + X_2 \xrightarrow{\text{حمض لويس}} Ar—X + HX$$

$$X_2 = Cl_2, Br_2$$

أمثلة: حمض لويس = $FeCl_3$, $AlCl_3$, $Tl(OAc)_3$ الخ...





يعد تحضير الأريل من أملاح الديازونيوم أكثر أهمية من الهلجنة المباشرة لعدة أسباب. أولها أن الفلوريدات واليوديدات، والتي نادراً ما تحضر بالهلجنة المباشرة تعطي مزيجاً من المماكبين أورتو وبارا، ومن الصعب الحصول على المماكب أورتو نقياً. ومن جهة أخرى فان المماكبين أورتو وبارا من مركبات النترو الموافقة والتي يمكن الحصول منها في النهاية على أملاح الديازونيوم، يمكن فصلهما بالتقطير التجزيئي (الفقرة 7.15). نذكر على سبيل المثال أورتو-وبارا-بروموالتولوينات اللذان ينصهران عند 182°س و 185°س أي بفارق ثلاث درجات فيما بينهما. بينما ينصهر أورتو- وبارا-نتروالتولوينات عند 222°س و 238°س أي بفارق ست عشرة درجة فيما بينهما.

4.26 التفاعلات Reactions

رأينا أن التفاعل النموذجي لهاليدات الألكيل هو الاستبدال النوكليوفيلي (الفقرة 7.5). حيث تحل أسس OH^- و OR^- و NH_3 و CN^- الخ، محل الهالوجين الذي يغادر على هيئة أيون الهاليد، معطية الكحولات والإيترات والأمينات و النتريلات، الخ. حتى أن تفاعل الألكلة لفريدل ـ كرافت، يعد من وجهة نظر هاليدات الألكيل استبدالاً نوكليوفيلياً يجري بوساطة الحلقة العطرية ذات الخاصة الأساسية.

$$R{:}X + {:}Z^- \longrightarrow R{:}Z + {:}X^-$$

$$:Z{=}OH^-, OR^-, NH_3, CN^- \text{ إلخ}$$

تتميز هاليدات الأريل باستجابتها للاستبدال النوكليوفيلي فقط بشروط صعبة للغاية. وما عدا بعض العمليات الصناعية التي يتطلب إجراؤها شروطاً قاسية، فانه من غير الممكن تحضير الفينولات (ArOH) أو الإيترات (ArOR) أو الأمينات ($ArNH_2$) أو النتريلات (ArCN)بالهجوم النوكليوفيلي على هاليدات الأريل بالطرق العادية. كما لا نستطيع استعمال هاليدات الأريل في تفاعل فريدل-كرافت مثلما استعملنا هاليدات الألكيل. إلا أن هاليدات الأريل تستطيع القيام بالاستبدال النوكليوفيلي بسرعة إذا احتوت الحلقة العطرية إضافة إلى الهالوجين زمراً ساحبة للإلكترونات مثل NO_2–، NO–، أو CN– في المواضع أورتو وبارا بالنسبة للهالوجين. تقوم هاليدات الأريل التي تملك هذه البنية الخاصة بالاستبدال النوكليوفيلي بسرعة، الأمر الذي يسمح باستخدامه في الأغراض الصناعية.

تجري تفاعلات هاليدات الأريل غير المنشطة باستخدام الأسس القوية أو عند درجات عالية من الحرارة عبر المركب المتوسط «البنزاين benzyne» وقد لاقت هذه التفاعلات اهتماماً متزايداً في مجال الاصطناع. وأصبحت عملية داوDow التي استعملت سنوات عديدة في صناعة الفينولات ما سماه بونّيه Bunnett «كيمياء البنزاين على سلم الأطنان».

تستطيع الحلقة العطرية التي يرتبط بها هالوجين القيام بتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي العطري النموذجية، مثل النترتة والسلفنة والهلجنة والألكلة لفريدل-كرافت. يؤثر الهالوجين مثل أي مبادل على التفاعلية والتوجيه في هذه التفاعلات. وقد رأينا أن الهالوجين ليس عادياً في تخميله للحلقة، وهو يوجه إلى الأورتو والبارا (الفقرة 5.15).

تفاعل هاليدات الأريل

1. تشكيل كواشف غرينيارد. نوقش في الفقرة 18.18.

$$Ar{-}Br + Mg \xrightarrow{\text{إيثر جاف}} Ar{-}MgBr$$

$$Ar{-}Cl + Mg \xrightarrow{\text{رباعي هيدرو الفوران}} Ar{-}MgCl$$

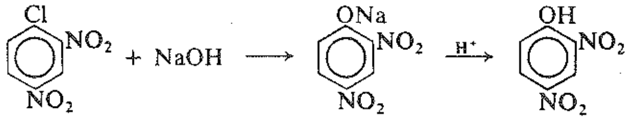
2. الاستبدال في الحلقة. الاستبدال العطري الالكتروفيلي. نوقش في الفقرة 19.15.

X: يخمل الحلقة ويوجه إلى الأورتو والبارا في الاستبدال العطري الالكتروفيلي.

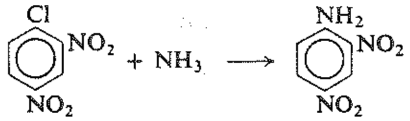
3. الاستبدال النوكليوفيلي العطري. الإحلال الثنائي الجزيئي. نوقش في الفقرات 7.26 ـ 13.26.

$Ar{:}Z + {:}X^- \longrightarrow Ar{:}X + {:}Z^-$ يجب أن يحتوي Ar على زمر قوية السحب للالكترونات من المواضع أورتو و/أو بارا بالنسبة للهالوجين X–.

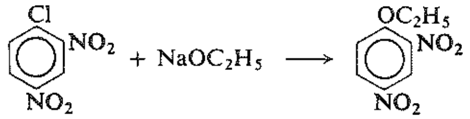
أمثلة :



2، 4–ثنائي نتروكلوروالبنزين — 2، 4ـثنائي نترو الفينول



2، 4–ثنائي نتروكلوروالبنزين — 2، 4ـثنائي نترو الأنيلين



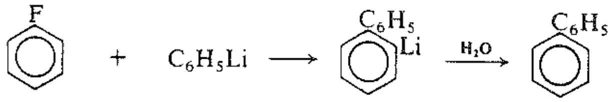
2، 4ـثنائي نتروكلوروالبنزين — اتيل 2، 4ـ ثنائي نتروفنيل الاتير

4. الاستبدال النوكليوفيلي العطري. حذف ـ إضافة. نوقش في الفقرة 14.26.

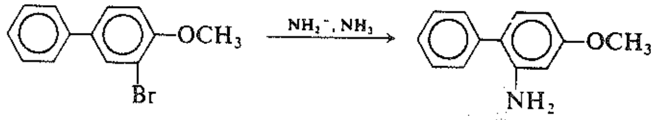
$Ar{:}X + {:}Z \longrightarrow Ar{:}Z + {:}X^-$ الحلقة ليست منشطة تجاه الاستبدال الثنائي الجزيئي

أساس قوي

أمثلة:



فلوروالبنزين — فنيل الليثيوم — ثنائي الفنيل



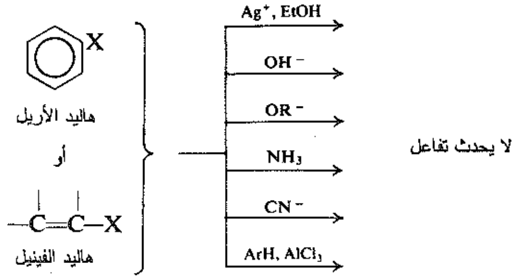
3–برومو–4–ميتوكسي ثنائي الفنيل — 2–أمينو–4–ميتوكسي ثنائي الفنيل

■

5.26 التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل والفينيل

Low reactivity of aryl and vinyl halides

ناقشنا سابقاً التفاعلية المنخفضة للغاية لهاليدات الفينيل تجاه الاستبدال النوكليوفيلي(الفقرة 16.11). وقد أظهرت هاليدات الأريل تفاعلية منخفضة مشابهة. أخفقت المحاولات لتحويل هاليدات الأريل أو الفينيل إلى فينولات (أو كحولات) أو إيترات أو أمينات أو نتريلات بمعالجتها بكواشف نوكليوفيلية عادية ؛ولا يمكن استعمال هاليدات الأريل أو الفينيل بدلا من هاليدات الألكيل في تفاعل فريدل ـ كرافت.



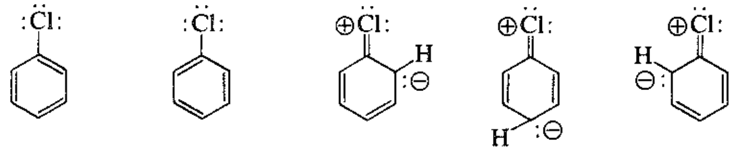
كيف يمكن تعليل التفاعلية المنخفضة لهذه الهاليدات؟ لإيجاد الأجوبة المناسبة علينا أن ندرس بناها.

6.26 بنية هاليدات الأريل والفينيل Structure of Aryl and Vinyl halides

تعزى التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل و الفينيل تجاه تفاعلات الاستبدال، شأنها في ذلك شأن استقرارات الالكنات والديئنات (الفقرتان 19.11، 20.11)، إلى عاملين مختلفين: (أ) عدم توضع الالكترونات بفعل الطنين، (ب) الاختلافات في طاقات الروابط (σ) الناتجة عن الاختلافات في تهجين الكربون.

لننظر بداية إلى التفسير الطنيني.

يعد كلورو البنزين هجينا ليس لبنيتي كيكوليه I و II فقط، بل للبنى III و IV و V ، التي يرتبط فيها الكلور إلى الكربون برابطة مزدوجة ؛ ويحمل الكلور في البنى III و IV و V شحنة موجبة، أما المواضع أورتو و بارا في الحلقة فتحمل شحنات سالبة.



I II III IV V

ويعد كلوريد الفينيل، بطريقة مشابهة، هجيناً للبنية VI (وهي البنية التي نرسمها عادة له) والبنية VII، التي يرتبط الكلور إلى الكربون فيها برابطة مزدوجة؛ ويحمل الكلور في VII شحنة موجبة، أما C-2 فتحمل شحنة سالبة.

VI VII

تملك هاليدات الأريل و الفينيل الأخرى بنى مشابهة تماما لهذه البنى.

تجعل المساهمات من III و IV و V و VII جزيئات كلورو البنزين و كلوريد الفينيل مستقرة، وتعطي خاصية الرابطة المزدوجة للرابطة كربون ـ كلور. يرتبط الكربون والكلور ببعضهما بأكثر من زوجين من الإلكترونات، وتكون الرابطة كربون ـ كلور أقوى مما لو كانت رابطة أحادية. يعد سبب التفاعلية المنخفضة لهذه الهاليدات تجاه الاستبدال النوكليوفيلي (جزئياً على الأقل) إلى الاستقرار الطنيني للهاليدات (بوساطة عامل لا تستقر الحالة الانتقالية إلى المدى نفسه)، ويؤدي هذا الاستقرار إلى زيادة طاقة التنشيط E_{act} للإزاحة، وبالتالي إلى إنقاص سرعة التفاعل. يوجد في حالة

هاليدات الأريل عامل آخر قد يكون الأكثر أهمية وهو استقرار الجزئ بتأثير الطنين الذي تشارك به بنى كيكوليه.

هناك تفسير بديل بسيط. يكون تهجين الكربون الحامل للهالوجين في هاليدات الألكيل sp^3، أما تهجينه في هاليدات الأريل و الفينيل فهو sp^2. وهكذا تكون الرابطة إلى الهالوجين أقوى و أقصر، ويكون الجزئ بالتالي أكثر استقراراً (انظر الفقرة 4.8).

ما هو البرهان الذي يدعم كل تفسير إضافة إلى الحقيقة الذي اعتمدناها في تعليل التفاعلية المنخفضة لهاليدات الأريل و الفينيل؟

الروابط كربون ـ هالوجين في هاليدات الأريل و الفينيل قصيرة بصورة غير عادية. يبلغ طول الرابطة C–Cl في كلورو البنزين وكلوريد الفينيل 1.69 Å، بينما يتراوح طولها بين 1.77 ـ 1.80 Å في عدد كبير من كلوريدات الألكيل (2.26). ويبلغ طول الرابطة C–Br في بروموالبنزين و بروميد الفينيل 1.86 Å فقط، بينما يتراوح طولها في بروميد الألكيل بين 1.91 ـ 1.92 Å.

رأينا سابقاً (الفقرة 2.8) أن الرابطة المزدوجة أقصر من الرابطة الأحادية، التي تربط الذرتين نفسيهما ببعضهما. فإذا كان للرابطة كربون ـ هالوجين في هاليدات الأريل أو الفينيل خاصية الرابطة المزدوجة، فإن عليها أن تكون أقصر من الرابطة كربون ـ هالوجين في هاليدات الألكيل. وبكلمات أخرى يجب أن تكون الرابطة المتشكلة من تراكب المدار sp^2 أقصر من التي تتشكل من تراكب المدار sp^3.

تكون عزوم ثنائيات الأقطاب لهاليدات الأريل و الفينيل قصيرة بصورة غير عادية. تعد المركبات العضوية الهالوجينية جزيئات قطبية، ويؤدي انزياح الإلكترونات باتجاه العنصر الأكثر كهر سلبية إلى جعل الهالوجين سالباً نسبياً، بينما يجعل الكربون الموجب نسبياً. يبين الجدول 2.26 أن قيم عزوم ثنائيات الأقطاب لعدد من كلوريدات وبروميدات الألكيل تتراوح ما بين D 2.02 و D2.15. يجب أن تكون الإلكترونات المتحركة في الحلقة البنزينية وفي الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون، بخاصة، سهلة الانزياح، ولذلك يمكننا أن نتوقع أن يكون لهاليدات الأريل والفينيل عزوم ثنائيات أقطاب أكبر من عزوم ثنائيات أقطاب هاليدات الألكيل.

الجدول 2.26 : أطول الروابط وعزوم ثنائيات الأقطاب للهاليدات

	أطوال الروابط، Å		عزوم ثنائيات الأقطاب، D	
	C–Cl	C–Br	R–Cl	R–Br
CH_3–X	1.77	1.91	—	—
C_2H_5–X	1.77	1.91	2.05	2.02
n-C_3H_7–X	—	—	2.10	2.15
n-C_4H_9–X	—	—	2.09	2.15
$(CH_3)_3C$–X	1.80	1.92	2.13	—
CH_2=CH–X	1.69	1.86	1.44	1.41
C_6H_5–X	1.69	1.86	1.73	1.71

غير أننا نرى أن الأمر ليس كذلك. إذ تبلغ قيمة عزم ثنائي القطب لكل من كلور البنزين وبرومو البنزين D1.7 فقط وتبلغ قيمته لكل من كلوريد الفينيل وبروميد الفينيل D1.4 فقط. وهذا يتوافق مع الصورة الطنينية لهذه الجزيئات. ففي البنى التي تحتوي على هالوجين ذوات رابطة مزدوجة (III و IV و V و VII) توجد شحنة موجبة على الهالوجين وشحنة سالبة على الكربون، تميل هذه البنى لمعاكسة الانزياح العادي للإلكترونات تجاه الهالوجين، وذلك إلى المدى الذي تساهم فيه هذه البنى في بنية الهجائن. وعلى الرغم من أن انزياح الإلكترونات لا يزال باتجاه الهالوجين في هاليدات الأريل وهاليدات الفينيل، إلا أنه يبقى أقل مما هو في الهاليدات العضوية الأخرى.

من ناحية أخرى يكون الكربون ذو التهجين sp^2 أكثر كهرسلبية من الكربون ذي التهجين sp^3 (أنظر الفقرة 11.12) وهو أقل ميلاً لمنح إلكتروناته إلى الكلور.

وكما نوقش في الفقرتين 19.15 و 1.26 فإن المساهمة من البنى التي يكون الهالوجين فيها مزدوج الارتباط ويحمل شحنة موجبة تعلل الطريقة التي يؤثر بها الهالوجين في تفاعلات الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون والحلقة البنزينية التي يرتبط بها.

يمكن القول أن هذا يشير ببساطة إلى أن الطنين من هذا النوع يمكن أن يحدث، ولا يشير كم هو مهم في الجزئيات الهاليدية.

وأخيراً يبين وجود أيونات الهالونيوم الحلقية (الفقرتان 13.9 و 3.10) بالتأكيد أن الهالوجين يستطيع المشاركة بأكثر من زوجين من الإلكترونات.

من الصعب الاعتقاد أن ثبات هذه الجزيئات لا يتأثر بنوع خاص من التهجين، ومن ناحية أخرى يبدو من الواضح وجود طنين يشارك فيه الهالوجين والالكترونات. والسؤال، مرة أخرى، يتعلق بالأهمية النسبية لهذه المركبات. وبصورة مشابهة للألكنات والديئنات من المحتمل أن يكون كلاهما مهماً.

سنجد في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل في الاستبدال الالكتروفيلي العطري أن النوكليوفيل يرتبط بالكربون الحامل للهالوجين ؛ويصبح هذا الكربون رباعي الوجوه وتكتسب الحلقة شحنة سالبة. ويجعل مثل هذا التفاعل الأمر صعباً لأنه يؤدي إلى تحطيم عطرية الحلقة، وقطع الطنين بين الحلقة والهالوجين، وإذا كان قول ديوار Dewar صحيحاً (الفقرة 20.11) فإن سبب صعوبة هذا التفاعل تعود أيضاً إلى الطاقة اللازمة لتغيير تهجين الكربون من sp^2 إلى sp^3.

> **مسألة 2.26** عرفنا في الفقرة 3.26 أن هاليدات الأريل خلافاً لهاليدات الألكيل لا يمكن تحضيرها بسرعة من مركبات الهيدروكسي الموافقة. كيف يمكنك تعليل هذا التباين بين الكحولات و الفينولات؟ (انظر الفقرة 9.24).

7.26 الاستبدال النوكليوفيلي العطري: الإزاحة الثنائية الجزيئية

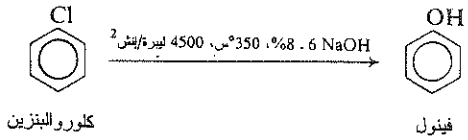
Nucleophilic aromatic Substitution: bimolecular displacement

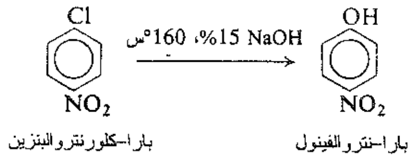
رأينا أن هاليدات الأريل تتميز بتفاعلية منخفضة جداً تجاه الكواشف النوكليوفيلية مثل OH^- و OR^- و NH_3 و CN^- التي تلعب دوراً مهماً في كيمياء هاليدات الألكيل. و بناء على ذلك فإن الاستبدال النوكليوفيلي العطري هو أقل أهمية في الاصطناع من الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي أو الاستبدال الالكتروفيلي العطري.

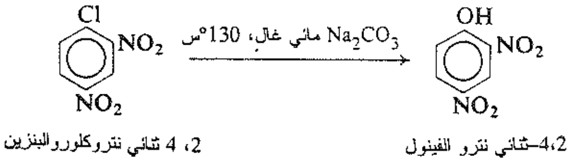
غير أن وجود زمر معينة في مواضع معينة في الحلقة ينشط بصورة محسوسة هاليدات الأريل تجاه تفاعلات الاستبدال. سنلقي نظرة على بعض هذه التأثيرات المنشطة، ثم نحاول تعليلها على أساس المبادئ الكيميائية التي

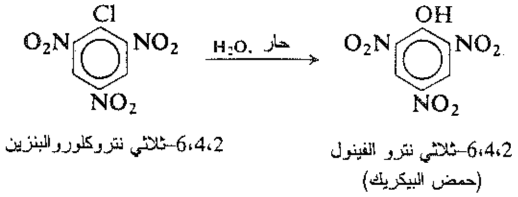
تعلمناها سنرى تشابهاً محسوساً بين نوعي الاستبدال العطري الالكتروفيلي و النوكليوفيلي، من حيث الآلية و الطرائق التي تؤثر بها المتبادلات في التفاعلية و التوجيه.

يتحول كلورو البنزين إلى الفينول في محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم فقط عند درجات عالية من الحرارة تتجاوز 300°س. يزيد وجود زمرة النترو في الأورتو أو البارا بالنسبة للكلور التفاعلية زيادة كبيرة : يتحول اورتو أو بارا كلورو و نترو البنزين إلى نترو الفينول بمعالجته بمحلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة حرارة 160°س. أما زمرة النترو في موضع الميتا بالنسبة للكلور فليس لها عملياً أي تأثير على التفاعلية. كلما ازداد عدد زمر النترو في مواضع الأورتو و البارا في الحلقة كلما ازدادت التفاعلية : يتشكل الفينول من معالجة 2،4-ثنائي كلورو البنزين بمحلول ساخن من كربونات الصوديوم، ويتشكل من 2،4،6-ثلاثي نترو كلورو البنزين بمعالجة بسيطة بالماء.



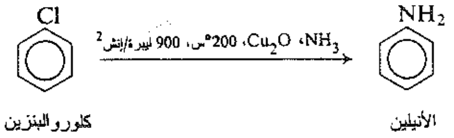




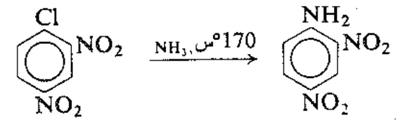


وتلاحظ تأثيرات مشابهة عند استعمال كواشف نوكليوفيلية أخرى. فتتفاعل الأمونيا أو ميتوكسيد الصوديوم، مثلاً، مع كلورو البنزين أو برومو البنزين في شروط قاسية جداً فقط.

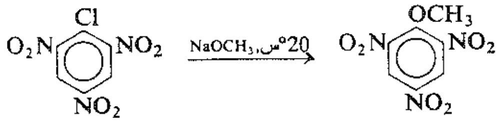
وفيما يلي بعض الأمثلة :



يجري التفاعل بسرعة كبيرة إذا احتوت الحلقة على زمرة نترو في الأورتو أو البارا بالنسبة للهالوجين، وتزداد السرعة أكثر بازدياد عدد زمر النترو إلى زمرتين أو ثلاث. نذكر على سبيل المثال :



2، 4–ثنائي نتروكلوروالبنزين　　　2، 4–ثنائي نتروالأنيلين



2،4،6–ثلاثي نتروكلوروالبنزين　　　2، 4، 6–ثلاثي نتروالأنيسول

توجد زمر معينة أخرى مشابهة لزمرة NO_2– تنشط الهالوجين وتكون موجودة في مواضع الأورتو و البارا بالنسبة إليه مثل: $-N(CH_3)_3^+$، $-CN$، $-SO_3H$، $-COOH$، $-CHO$، $-COR$. وهذه قائمة مألوفة. وجميع هذه الزمر ساحبة للإلكترونات تخمل الحلقة وتوجه إلى الميتا في تفاعلات الاستبدال الالكتروفيلي (انظر الجدول 3.15).

وعلى الرغم من أن اهتمامنا يتركز إبدال الهالوجين فمن المهم أن نعرف أن المبادلات الساحبة للإلكترونات تنشط زمر أخرى غير الهالوجين تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. (لا ينزاح الهيدروجين من الحلقة العطرية، لأن هذا يتطلب انفصال أيون الهيدريد H^-: الذي يعد أساساً قوياً).

مسألة 3.26 عندما يسخن بارا–نتروزو–N، N–ثنائي متيل الإيتيلين مع محلول مائي من KOH ينطلق ثنائي متيل الأمين. يستعمل هذا التفاعل أحيانا لتحضير ثنائي متيل الأمين. (أ) ما هي المنتجات الأخرى للتفاعل؟ (ب) إلى أي صنف من التفاعلات العضوية ينتمي هذا التفاعل؟ (جـ) على أي خاصة لزمرة النترو يعتمد هذا التفاعل؟ (د) اكتب ترسيمة جميع الخطوات في تحضير ثنائي متيل الأمين النقي مبتدئا من نترو البنزين وكحول الإتيل.

مسألة 4.26 كيف تعلل المشاهدات التالية:

(أ) ينشطر 2،4–ثنائي نترو الانيسول بسرعة إلى الميتانول و2،4–ثنائي نترو الفينول عند تسخينه مرتداً مع محلول مائي ممدد من NaOH، على الرغم من خمول غالبية الإيترات تجاه الأسس.

(ب) تجري حلمهة بارا–نترو الأسيت أنيليد جيداً في محلول حمضي، على الرغم من إمكانية حلمهته بكل من المحلولين المائيين الحمضي و القلوي.

(جـ) تعطي معالجة أورتو–كلورو نترو البنزين بمحلول مائي لكبريتيت الصوديوم أورتو نترو بنزين سلفونات الصوديوم. اكتب بنية الكاشف الداخل في التفاعل. كيف يقارن هذا الكاشف مع الكاشف المستعمل في تفاعلات السلفنة العادية؟

(د) هل يمكنك توقع أن تكون الطريقة المستعملة في (جـ) طريقة عامة في تحضير الحموض السلفونية؟ هل يمكن استعمالها في تحضير حمض بنزين السلفونيك مثلاً؟

(هـ) يؤدي غسل ميتا–ثنائي نترو البنزين بمحلول مائي من كبريتيت الصوديوم إلى إزالة المركبين أورتو– وبارا– ثنائي نترو البنزين الملوثين له.

إذا كانت الزمر الساحبة للالكترونات تنشط الاستبدال النوكليوفيلي. فيمكننا توقع تخميل الزمر المانحة للالكترونات لهذا الاستبدال. وقد وجد أن الأمر هو كذلك. أضف إلى ذلك أن درجة التخميل تتوقف على قوة المنح الالكتروني لهذه الزمر : فالزمرتان NH_2– وOH– قويتا التخميل، و الزمرة OR– متوسطة التخميل، أما الزمرة R– فضعيفة التخميل.

يؤثر المتبادل في كل من الاستبدال الالكتروفيلي والنوكليوفيلي العطريين في التفاعلية بقدرته على جذب الالكترونات أو منحها، ويؤثر المتبادل في كل من الاستبدال النوكليوفيلي والاستبدال الالكتروفيلي بصورة رئيسية في المواضع أورتو و بارا بالنسبة إليه. غير أن نوع التأثير الذي تمارسه كل زمرة في الاستبدال النوكليوفيلي يعاكس تماماً نوع التأثير الذي تمارسه في الاستبدال الالكتروفيلي العطري. يسبب السحب الالكتروني في الاستبدال النوكليوفيلي العطري التنشيط، أما المنح الالكتروني فيسبب التخميل.

ولتعليل هذه التأثيرات يجب أن ننظر إلى آلية الاستبدال النوكليوفيلي العطري الذي تكلمنا عنه.

8.26 آلية الإزاحة الثنائية الجزيئية للاستبدال النوكليوفيلي العطري.

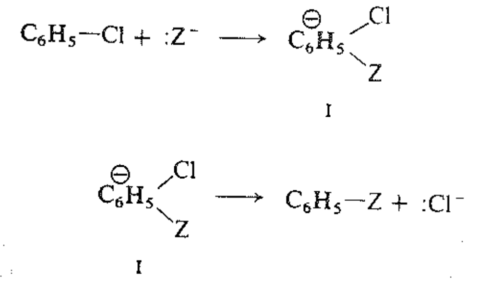
Bimolecular displacement mechanism for nucleophilic aromatic substitution

نعرض فيما يلي آلية الإحلال الثنائي الجزيئي للاستبدال النوكليوفيلي العطري مطبقين في ذلك على كلورو البنزين:

(1) خطوة بطيئة

الإحلال الثنائي الجزيئي

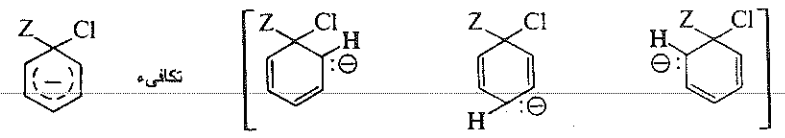
(2) خطوة سريعة



توجد خطوتان أساسيتان: الأولى هجوم الكاشف النوكليوفيلي على الحلقة لتشكيل الكربانيون (I)، والثانية طرد ايون الهاليد من الكربانيون هذا وإعطاء المنتج.

رأينا في النوكليوفيل Z: يحمل غالباً شحنة سالبة، ولكن يمكن أن يكون معتدلاً أحياناً مثل NH_3، ومع ذلك يبقى غنياً بالالكترونات، ولذلك فهو نوكليوفيلي.ويولد هجوم الكاشف Z: على الحلقة كربانيوناً، سواء كان سالباً أو معتدلاً، وذلك بفضل الالكترونات الموجودة فيه و التي يتشارك بها مع الحلقة.

يعد الكربانيون المتوسط (I) هجيناً للبنى II و III و IV وهو يمثل أحياناً بنية وحيدة V:



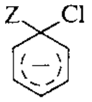
تكافىء

V II III IV

يعد المركب المتوسط، المتشكل في الاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي (S_N2)، و الذي يرتبط فيه الكربون إلى كلا الزمرة المهاجمة و الزمرة المنزاحة حالة انتقالية، ويجب أن تكون البنية VI التي يكون الكربون فيها مرتبطاً بخمس

ذرات غير مستقرة و هي توافق بالتالي قمة المرتفع الطاقي(الشكل 2.26). من ناحية أخرى يعد المركب المتوسط في الاستبدال النوكليوفيلي العطري مركباً فعلياً،

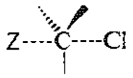
المركبات المتوسطة في الاستبدال النوكليوفيلي



V

العطري

كربون رباعي الوجوه مركب

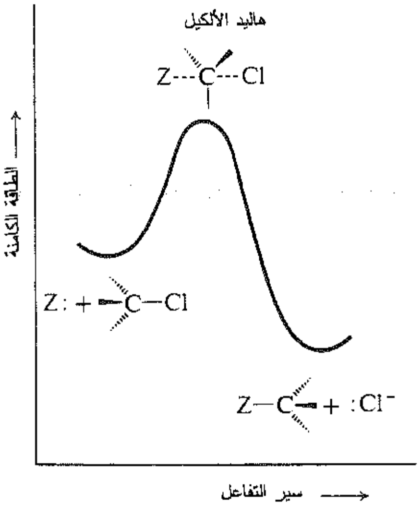


VI

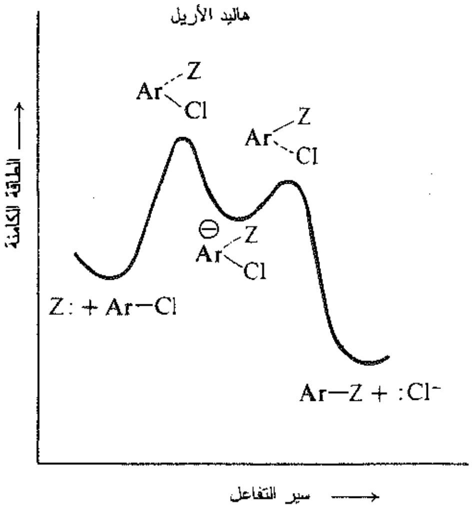
الأليفاتي S_N2

كربون خماسي التكافؤ حالة انتقالية

وتكون البنية (V) التي تحتوي على كربون رباعي الوجوه يملك شحنة سالبة موزعة على الحلقة، مستقرة نسبياً، وتوافق منخفضاً طاقياً (الشكل 3.26).



الشكل 2.26 : المنحني الطاقي للاستبدال النوكليوفيلي الأليفاتي (S_N2). تفاعل أحادي الخطوة: المركب المتوسط هو حالة انتقالية.



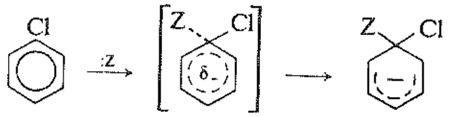
الشكل 3.26 : المنحني الطاقي للاستبدال النوكليوفيلي العطري. تفاعل ثنائي الخطوة: المركب المتوسط هو مركب فعلي.

9.26 التفاعلية في الاستبدال النوكليوفيلي العطري

Reactivity in nucleophilic aromatic Substitution

رأينا أن السرعة الكلية للتفاعلات التي تتضمن تشكل كربانيون متوسط تتوقف فقط على سرعة تشكل هذا الكربانيون. ويمكن أن تظهر وضعية مشابهة في الاستبدال النوكليوفيلي العطري: تعين الخطوة الأولى، وهي تشكل الكربانيون، السرعة الكلية للتفاعل، ويتفاعل هذا الكربانيون بمجرد تشكله بسرعة معطياً المنتج النهائي.

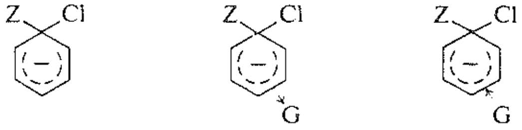
يمكننا أن نتوقع في التفاعلات القريبة الصلة، اختلافاً في سرعة الكربانيونات يتعين بدرجة كبيرة باختلاف E_{act}، أي باختلاف استقرارية الحالة الانتقالية. يجب أن تقوم العوامل التي تثبت الكربانيون بتشتيت الشحنة، بتثبيت الكربانيون الموافق للحالة الانتقالية للسبب نفسه. و بصورة مشابهة للكربوكاتيون الأكثر استقراراً الذي يتشكل بسرعة كبيرة، يمكننا أن نتوقع أن الكربانيون الأكثر استقراراً يجب أن يتشكل بسرعة أكبر. يجب علينا أن نركز اهتمامنا على الاستقرارات النسبية للكربانيونات المتوسطة.



الحالة الانتقالية:
شحنة سالبة متنامية

كاربانيون:
شحنة سالبة تامة

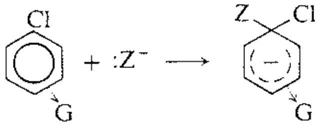
لكي نقارن سرعات الاستبدال في كلورو البنزين نفسه، وفي كلورو البنزين الذي يحتوي على زمرة ساحبة للالكترونات، وفي كلورو البنزين الذي يحتوي على زمرة مانحة للالكترونات، نقارن بنى الكربانيونات I و II و III.



I II III

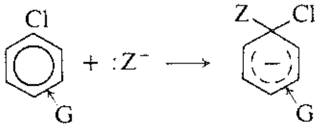
تميل الزمرة الساحبة للالكترونات (II) إلى تعديل الشحنة السالبة للحلقة ، وبذلك تصبح هي نفسها أكثر سلبية، ويؤدي تشتت الشحنة إلى استقرار الكربانيون. و بالطريقة نفسها يقوم السحب الالكتروني باستقرار الحالة الانتقالية بشحنتها السالبة المتنامية، مما يؤدي إلى تسريع التفاعل. أما الزمرة المانحة للالكترونات (III) فتميل إلى تقوية الشحنة السالبة مؤدية إلى إضعاف استقرار الكربانيون (والحالة الانتقالية)، مما يؤدي إلى إنقاص سرعة التفاعل.

الاستبدال النوكليوفيلي العطري.



G-تمنح الالكترونات: تضعف استقرار الكربانيون، تخمل

$G = -N(CH_3)_3^+$
$-NO_2$
$-CN$
$-SO_3H$
$-COOH$
$-CHO$
$-COR$
$-X$



G تسحب الالكترونات:
تقوم باستقرار الكربانيون، تنشط

$G = -NH_2$
$-OH$
$-OR$
$-R$

من الواضح لماذا يؤثر المبادل في الاستبدال النوكليوفيلي و الالكتروفيلي العطري بطرائق متعاكسة: فهو يؤثر في استقرار الأيونات المشحونة سلباً أو إيجاباً بطرائق متعاكسة.

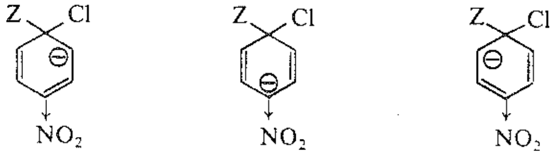
10.26 التوجيه في الاستبدال النوكليوفيلي العطري

Orientation in nucleophilic aromatic Substitution

إذا أردنا أن نعرف لماذا تنشط زمرة ما المواضع أورتو و بارا بالنسبة لها بقوة، علينا أن نقارن، مثلاً، الكربانيونات المتشكلة من بارا-كلورونترو البنزين وميتا-كلورو نترو البنزين. يعد كل من هذه الكربانيونات هجينا لثلاث بنى I ـ III في حالة الهجوم على البارا، وثلاث بنى IV ـ VI في حالة الهجوم على الميتا. تتوضع الشحنة السالبة في إحدى البنى الست هذه وهي (II) على ذرة الكربون التي ترتبط بها الزمرة NO_2–. وعلى الرغم من أن الزمرة NO_2– تسحب

الإلكترونات من جميع المواضع في الحلقة، ولكن سحبها يكون أكبر مـن ذرة الكربـون الأقـرب إليهـا، وبالتـالي، فـإن البنية II تكون، بخاصة، أكثر استقراراً من البنى الأخرى. يكون الكربانيون الهجين الناتج من الهجوم على بـارا-كلـورو نترو البنزين. أكثر استقراراً من الكربانيون الهجيـن النـاتج مـن الهجـوم علـى ميتـا-كلـورو نـترو البـنزين وذلـك بسـبب المساهمة المقدمة من البنية II. ولذلك يتفاعل المماكب بارا بصورة أسرع من المماكب ميتا.

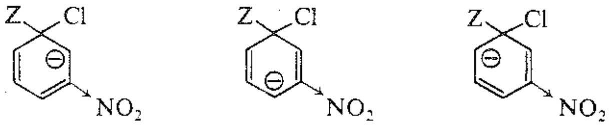
الهجوم على البارا



I II III

بنية مستقرة بصورة خاصة: الشحنة السالبة على الكربون الحامل للمتبادل

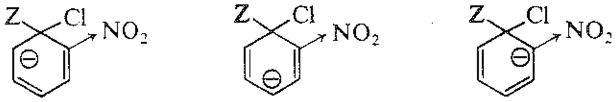
الهجوم على الميتا



IV V VI

يمكن أن نرى. بطريقة مشابهة، أن الهجوم على أورتو-كلورو نترو البنزين (IX – VII) يقـود أيضـا إلـى كربـانيون أكثر استقراراً، وذلك بسبب المساهمة المقدمة من البنية IX، وهو ما يحدث في حالة الهجوم علـى ميتـا-كلـورو نـترو البنزين.

الهجوم على الأورتو



VII VIII IX

بنية مستقرة بصورة خاصة: الشحنة السالبة على الكربون الحامل للمتبادل

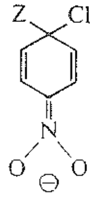
يمكننا أن نرى، لأسباب مماثلة وردت في الفقرة 17.15. أن التحميل الناتج من الزمرة المانحة للالكترونـات يكـون الأقوى عندما تكون الزمرة في المواضع أورتو أو بارا بالنسبة للهالوجين.

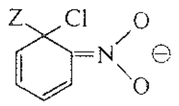
وهكذا نرى أن الاستبدالين النوكليوفيلي و الالكتروفيلي العطريين متشابهان، في كـون الزمـرة التـي تمـارس تأثيرهـا الأقوى، سواء المنشط أو المخمل، في مواضع الأورتو و البارا بالنسبة إليها. ويعود هذا التشابه إلى التشابه في الأيونـات المتوسطة: فيلاحظ أن شحنة الأيون المتوسط في الحالتين كلتيهما، سواء كانت سالبة أم موجبـة. تكـون الأقـوى علـى المواضع أورتو و بارا بالنسبة لنقطة الهجوم، ولذلك تستطيع الزمرة المرتبطة إلى أي من هذه المواضع أن تمارس تأثيرها الأقوى.

11.26 السحب الإلكتروني بوساطة الطنين Electron withdrawal by resonance

يمكن تعليل التنشيط بالزمرة NO_2– و الزمر الأخرى الساحبة للالكترونات، ببساطة، على أساس التأثيرات التحريضية كما رأينا سابقاً. غير أن بعض هذه الزمر تسحب الإلكترونات بفعل الطنين أيضاً. لننظر الآن أي نوع من البنى يشارك في الطنين.

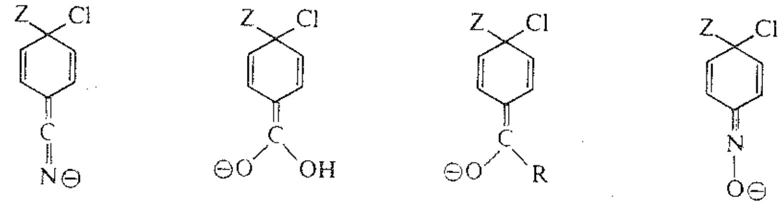
تعد الكربانيونات المتوسطة المتشكلة عند الهجوم النوكليوفيلي على أورتووبارا-كلورو نترو البنزين هجائن ليس فقط للبنى الحاملة لشحنات سالبة عند ذرات كربون الحلقة (وهو ما رأيناه في الفقرة السابقة)، بل أيضاً للبنى I و II الحاملة لشحنة سالبة عند أكسجين الزمرة NO_2–.


I


II

يحتضن الأكسجين ذو الكهرسلبية العالية الشحنة السالبة بسرعة، مما يجعل البنيتين I و II بخاصة، مستقرتين. ولذلك تكون الكربانيونات، التي تساهم في بنيتها هاتان البنيتان أكثر استقراراً من البنى المتشكلة في حالة الهجوم على كلورو البنزين نفسه أو على ميتا-كلورو نترو البنزين، حيث لا تكون بنى مثل I و II ممكنة بالنسبة إليهما. وهكذا يقوي الطنين، الذي يتضمن زمرة NO_2– التنشيط الناشئ عن التأثير التحريضي تجاه تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي.

وقد وجد أن التأثير المنشط لعدد من الزمر الأخرى الساحبة للإلكترونات يزداد، جزئياً، من مساهمة بنى مماثلة في بنية الكربانيونات المتوسطة. وفيما يلي البنى المتشكلة في حالة المماكبات بارا فقط.



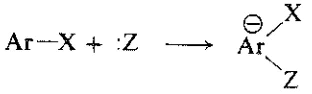
—C≡N	—C(=O)OH	—C(=O)—R	—N=O

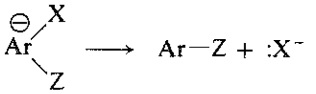
مسألة 5.26 يوجد برهان على أن زمرة النتروزو N=O– تنشط مواضع الأورتو والبارا تجاه الاستبدالين النوكليوفيلي والإلكتروفيلي العطريين كليهما. يبدو أن الزمرة تستطيع سحب الإلكترونات أو منحها حسب الحاجة عند هجوم الكاشف. بين كيف تعلل ذلك. (انظر الفقرة 18.15).

12.26 البرهان على وجود خطوتين للإزاحة الثنائية الجزيئية

Evidence for the two steps in bimolecular displacement

اعتمدنا في تفسير التفاعلية والتوجيه في الاستبدال النوكليوفيلي العطري على افتراض مهم لم نبرهن عليه بعد: وهو الإحلال ثنائي الخطوة الذي تكون الخطوة الأولى فيه أكثر بطأً من الثانية.

(1)  خطوة بطيئة

(2)  خطوة سريعة

تذكرنا هذه المسألة بمسألة مشابهة في الاستبدال الالكتروفيلي العطري (الفقرة 14.15). كان الجواب في ذلك الاستبدال هو غياب التأثير النظيري: فقد وجد أنه على الرغم من كسر الروابط كربون ـ ديتريوم ببطء أكثر من كسر الروابط كربون ـ هيدروجين يحدث انزياح الديتريوم والهيدروجين بالسرعة نفسها. تتعين التفاعلية بسرعة الخطوة التي لا تتضمن كسر الرابطة كربون ـ هيدروجين. ولكننا لا نتعامل في الاستبدال النوكليوفيلي العطري مع إبدال الهيدروجين، بل مع إبدال عناصر أخرى مثل الهالوجينات. وكما وجدنا عند مناقشة نزع هالوجين الهيدروجين نرى أن تأثيرات نظيرية ستكون صغيرة ومن الصعب قياسها.

وقد جاء الجواب من جوزيف بونّيه الذي كان له الفضل في كثير مما فهمناه عن الاستبدال النوكليوفيلي العطري. لقد كان أول من أدرك فكرة تأثير العنصر أثناء دراسته لهذا الاستبدال (الفقرة 19.8)، وبين كيف أن هذا التأثير يعطينا البرهان على الآلية الثنائية الخطوة نتذكر عند دراستنا للإزاحة S_N1 وS_N2 الترتيب التالي لتفاعلية هاليدات الألكيل:

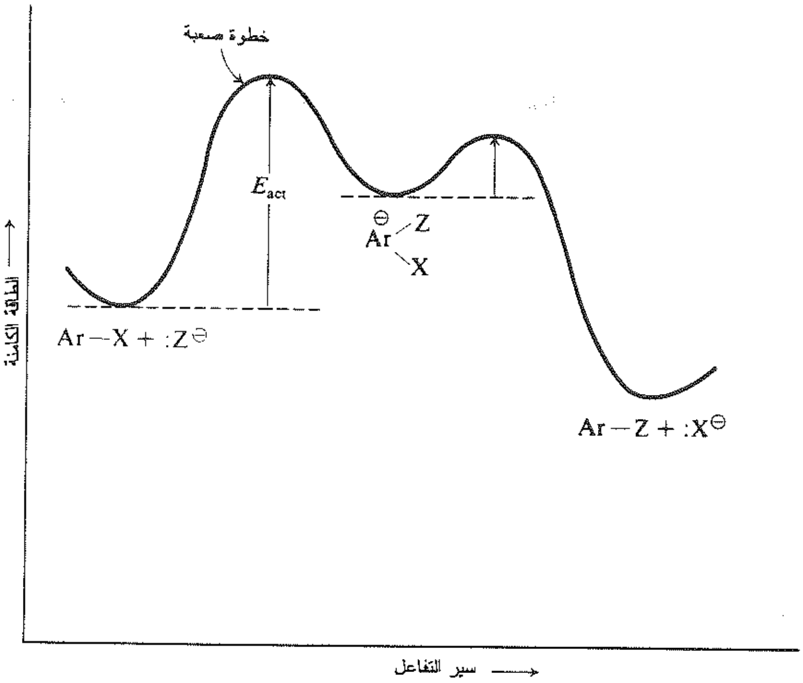
$$R\text{–}I > R\text{–}Br > R\text{–}Cl > R\text{–}F$$

تتوقف سهولة كسر الرابطة كربون ـ هالوجين على قوتها، وتكون الاختلافات الناتجة في سرعة التفاعلات كبيرة.

ومع ذلك يوجد غالباً في الاستبدال النوكليوفيلي العطري اختلافات صغيرة جداً في التفاعلية بين الهاليدات المختلفة، ويكون الفلوريد الذي يحتوي على الرابطة كربون ـ هالوجين الأصعب تجاه الكسر، أكثر الهاليدات تفاعلية. إذا كانت التفاعلية مستقلة عن قوة الرابطة كربون ـ هالوجين يمكننا أن نستنتج أن التفاعل الذي يمكن مراقبة سرعته لا يتضمن كسر الرابطة كربون ـ هالوجين. تتعين سرعة التفاعل في الاستبدال الالكتروفيلي العطري شأنه شأن الاستبدال الالكتروفيلي العطري بسرعة ارتباط الجسيم المهاجم إلى الحلقة (الشكل 4.26).

يعزى التفاعل الأسرع لفلوريدات الأريل إلى التأثير التحريضي القوي جداً للفلور. فهو يثبت بسحبه للإلكترونات الحالة الانتقالية للخطوة الأولى للتفاعل التي تقود في النهاية إلى إزاحته.

مسألة 6.26 عندما يعالج 2،4،6–ثلاثي نترو الانيسول بإيتوكسيد الصوديوم يتشكل منتج صيغته $C_9H_{10}O_8N_3^-Na^+$ ويتشكل منتج له الصيغة نفسها عند معالجة ثلاثي نترو الفينيتول بميتوكسيد الصوديوم. وعند المعالجة بحمض يعطي كل من المنتجين المزيج نفسه من ثلاثي نترو الانيسول وثلاثي نترو الفينيتول. ما هي البنية (أو البنى) التي تقترحها لهذه المنتجات؟



الشكل 4.26 : تغيرات الطاقة الكامنة أثناء سير التفاعل: الاستبدال النوكليوفيلي العطري. تشكل الكاربانيون هو الخطوة المعينة لسرعة التفاعل ؛ لا تؤثر قوة الرابطة C–X في السرعة الكلية.

13.26 الاستبدال النوكليوفيلي: الأليفاتي والعطري

Nucleophilic substitution: aliphatic and aromatic

درسنا حتى الآن ثلاثة أنواع من الاستبدال النوكليوفيلي S_N1 وفيه تترك الزمرة المغادرة الجزيء قبل أن ترتبط به الزمرة الداخلة، و S_N2 وفيه ترحل الزمرة المغادرة عن الجزيء وترتبط الزمرة الداخلة به في وقت واحد، والاستبدال النوكليوفيلي العطري وفيه ترحل الزمرة المغادرة عن الجزيء بعد ارتباط الزمرة الداخلة به. وهكذا تتنامى شحنة موجبة على الكربون أثناء التفاعل S_N1، ولا تتشكل أي شحنة سالبة أثناء الاستبدال النوكليوفيلي العطري. وهكذا نرى في النتيجة أن التفاعل S_N1 يكون مفضلاً بفعل المنح الإلكتروني، ولا يتأثر التفاعل S_N2 بالعوامل الإلكترونية بينما يكون الاستبدال النوكليوفيلي العطري مفضلاً بفعل **السحب الإلكتروني**.

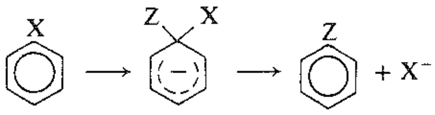
S_N1
شحنة موجبة تتنامى على الكربون

$$R{-}X \longrightarrow R^{+} + X^{-} \xrightarrow{:Z} R{-}Z$$

S_N2
شحنة صغيرة تتنامى عند الكربون

$$R{-}X \xrightarrow{:Z} \left[Z{\cdots}R{\cdots}\overset{\delta-}{X}\right] \longrightarrow R{-}Z + X^{-}$$

الاستبدال العطري
شحنة سالبة تتطور على الكربون



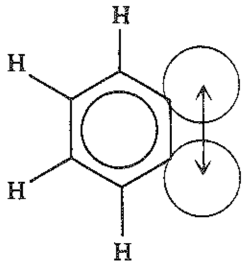
14.26 آلية حذف ـ إضافة في الاستبدال النوكليوفيلي العطري. البنزاين

Elimination-addition mechanism for nucleophilic aromatic substitution. Benzyne

رأينا أن الزمر الساحبة للإلكترونات تنشط هاليدات الأريل تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. ولكن عند غياب التنشيط يمكن إجراء التفاعل باستعمال أسس قوية. وفي شروط كهذه لا يجري التفاعل بالآلية التي ناقشناها للتو والتي دعيت بالآلية الثنائي الجزيئية، بل تجري بآلية مختلفة كلياً: وهي الآلية البنزاينية (أو آلية حذف ــ إضافة). لنتعرف أولاً على هذه الآلية وبعد ذلك نتفحص بعض البراهين عليها.

عندما نعالج هاليد أريل مثل كلورو البنزين بأيون الأميد NH_2 القوي الأساسية في الأمونيا السائلة فانه يتحول إلى الأنيلين. وهذا ليس إزاحة بسيطة كما يبدو ظاهرياً. يتضمن التفاعل في الحقيقة مرحلتين: الحذف ثم الإضافة. يكون المركب المتوسط هنا جزئياً يدعى البنزاين Benzyne (البنزين منزوع الهيدروجين dehydrobenzene).

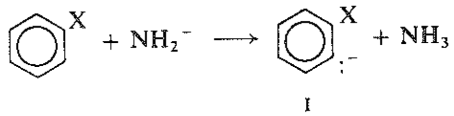
يملك البنزاين البنية الظاهرة في الشكل 5.26، والتي تتشكل فيها رابطة إضافية بين ذرتي كربون، تحمل إحداهما أصلاً الهالوجين، أما الثانية فتحمل أصلاً الهيدروجين. تتشكل هذه الرابطة نتيجة تراكب جانبي للمدارات sp^2. يتوضع المدار الرابطي الجديد على طول جانب الحلقة ولها تآثر ضئيل مع السحابة π التي تتوضع فوق الحلقة وتحتها والتراكب الجانبي هنا ليس جيداً وتكون الرابطة الجديدة ضعيفة، وبالتالي يكون البنزاين جزئياً عالي التفاعلية.



الشكل 5.26 : جزيء البنزاين التراكب الجانبي للمدارات sp^2 يشكل رابطة π تقع خارج مستوى السحابة π العطرية.

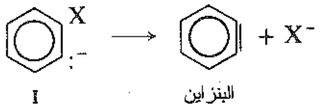
تتضمن مرحلة الحذف التي يتشكل فيها البنزاين خطوتين: انتزاع أيون الهيدروجين بوساطة أيون الأميد واعطاء الأمونيا والكربانيون I (الخطوة 1)، يلي ذلك فقدان أيون الهاليد وتشكيل البنزاين (الخطوة 2).

(1)



الحذف

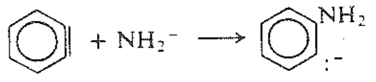
(2)



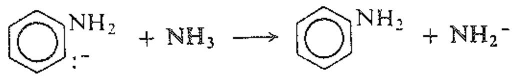
يمكن أن تتضمن خطوة الإضافة، التي يستهلك فيها البنزاين خطوتين: أولاهما ارتباط أيون الأميد إلى البنزاين وتشكيل الكربانيون II (المرحلة 3)، يلي ذلك تفاعل الكربانيون مع حمض (وهو هنا الأمونيا) فينتزع منه أيون الهيدروجين مشكلاً الأنيلين (الخطوة 4). يمكن دمج الخطوتين (3) و (4) فتصبح الإضافة خطوة واحدة، ولو كان

الأمر كذلك، فمن المحتمل أن تكون الحالة الانتقالية هي تلك الحالة التي يكون النتروجين فيها سابق كثيراً لارتباط الهيدروجين، وهذا يعني أن يكون لها صفة الكربانيون بصورة محسوسة. (وهذا مشابه لتفاعل البوررة الهيدروجينية (الفقرة 20.9)، التي تملك فيها الحالة الانتقالية صفة الكربانيون بصورة محسوسة).

(3)

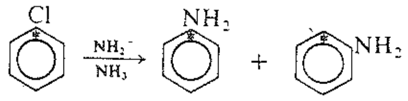


(4)

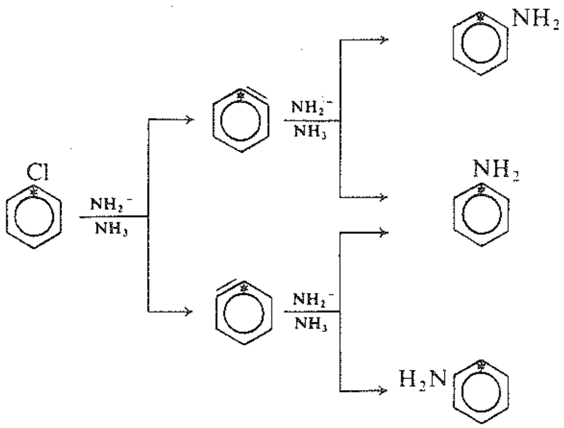


ننظر إلى الحقائق التي تقوم عليها الآلية المشروحة قبل قليل.

(أ) **الحقيقة الأولى**. يعالج كلورو البنزين الذي يكون فيه الكلور مرتبطاً إلى ذرة كربون موسومة (^{14}C) بأيون الأميد. وقد وجد أن زمرة الأمينو في جزيئات نصف الكمية الناتجة من الإيتيلين تكون مرتبطة بالكربون ^{14}C، بينما تكون في جزيئات النصف الثاني مرتبطة بذرة الكربون المجاورة.

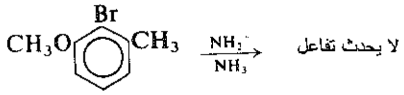


التفسير: تكون ذرة الكربون الموسومة و ذرات الكربون المجاورة لها متكافئة، وينضم NH_2^- عشوائياً إلى إحدى هذه الذرات أو تلك (ما عدا حدوث تأثير نظيري صغير).



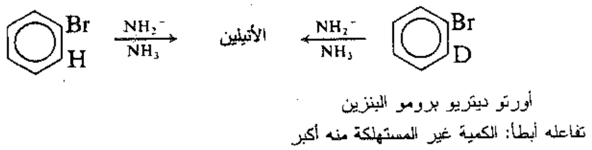
كانت هذه التجربة التي درسها جون د.روبرتس John D. Roberts من معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا عام 1953 بداية حقيقية لكيمياء البنزاين، على الرغم من وجود بعض المشاهدات التي سبقت هذه التجربة.

(ب) **الحقيقة الثانية**. لا تتفاعل المركبات التي تحتوي على زمر في موضعي الأورتو بالنسبة للهالوجين، مثل 2-برومو-3-متيل الأنيسول، كلية.

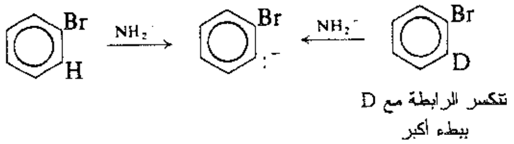


التفسير: لا يمكن أن يتشكل البنزاين دون وجود هيدروجين في الأورتو قابل للحذف.

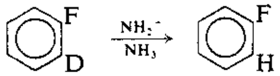
(جـ) **الحقيقة الثالثة.** وجد عند معالجة مزيج 50:50 من برومو البنزين وأورتو-ديتريوبرومو البنزين بكمية محدودة من أيون الأميد أن المادة التي لم تتفاعل تحتوي على كمية من ديتريو برومو البنزين أكثر من كمية برومو البنزين، ومن المعروف أن المركب المدوتر أقل تفاعلية ويكون استهلاكه أبطأ بكثير.



التفسير: لا يبين هذا التأثير النظري (الفقرة 14.8) فقط أن الهيدروجين الموجود في الأورتو يشارك في هذه الخطوة، بل يؤكد أنه يشارك في الخطوة المعنية لسرعة التفاعل. يكون انتزاع الديتريوم أبطأ في الخطوة الأولى (المعادلة 1، الفقرة 14.26)، وبالتالي، يصبح التفاعل بمجمله بطيئاً.



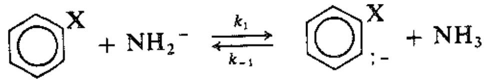
(د) **الحقيقة الرابعة.** يتحول أورتو-ديتريو فلورو البنزين إلى الأنيلين بصورة بطيئة جداً، ولكنه يفقد ديتريومه سريعاً معطياً فلورو البنزين العادي.

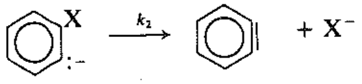


التفسير: يحدث نزع الهيدروجين (الخطوة 1) قبل كسر الرابطة القوية جداً كربون ـ فلور، ثم يتفاعل الكربانيون مع الحمض الذي يكون معظمه NH_3 مع آثار قليلة من NH_2D– مولداً فلورو البنزين، ولكن دون ديتريوم.

من جهة أخرى، نجد في حالة أورتو-ديتريو برومو البنزين أن كسر الرابطة الضعيفة كربون ـ بروم (الخطوة 2) يحدث بسرعة أكبر من البرتنة بوساطة الأمونيوم (معكوس الخطوة 1): أي كلما كان تشكل الكربانيون أسرع كلما كان فقدانه لأيون البروميد أسرع.

لايكون التبادل النظيري في هذه الحالة، مهماً. (يمكن في هذه الحالة دمج الخطوتين 1 و 2).

(1) 

(2) 

من أجل $F = X$، $k_{-1} >> k_2$

$Br = X$، $k_2 >> k_{-1}$

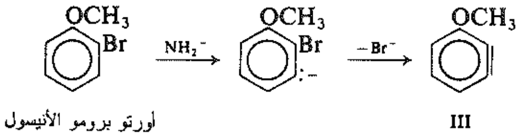
الحقيقة الخامسة. يعطي كل من ميتا برومو الأنيسول و أورتو-برومو الأنيسول المنتج نفسه وهو ميتا-الأنيسيدين (متيا-أمينو الأنيسول).

التفسير: يعطي المركبان المنتج نفسه، لأنهما يشكلان مركب البنزاين المتوسط نفسه.

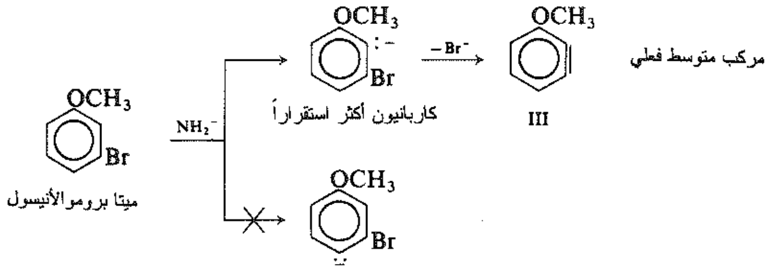
ما هو البنزاين الذي تشكل، وكيف أعطى ميتا الأنيسيدين؟

للتعامل مع التوجيه سواء في مرحلة الحذف أو في مرحلة الإضافة. علينا أن نتذكر أن لزمرة الميتوكسيل تأثيراً تحريضياً ساحباً للإلكترونات.ولا يوجد أي سؤال يتعلق بالتآثر الطنيني، لأن الإلكترونات في الكربانيونات مثل I و II (من هذه الفقرة) تقع خارج مستوى السحابة الإلكترونية π. والتأثير الوحيد الذي يعمل هو التأثير التحريضي على طول الروابط π وربما عبر الفراغ.

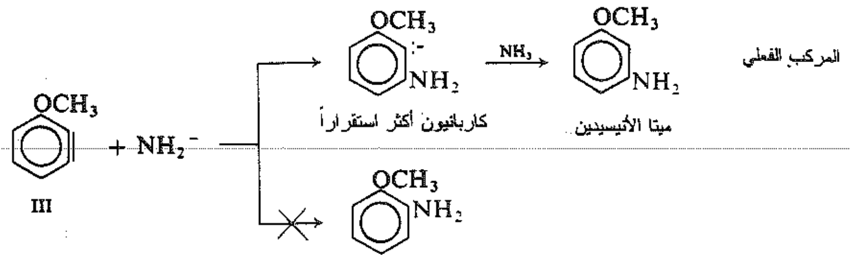
يعطى أورتو-برومو الأنيسول البنزاين III (3،2-الأنيسول منزوع الهيدروجين) لأن عليه أن يفعل ذلك.



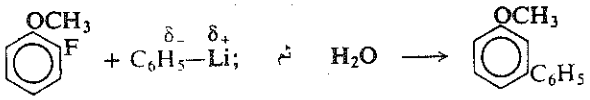
ويعطي ميتا برومو الأنيسول البنزاين III في الخطوة الأولى، وتظهر الشحنة السالبة بصورة مفضلة على الكربون القادر على توطينها جيداً، وهو الكربون المجاور للزمرة الساحبة للإلكترونات.



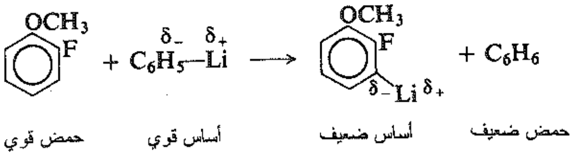
يعطي البنزاين III مهما كان مصدره ميتا-الأنيسيدين للسبب نفسه: تحري إضافة NH_2^- بطريقة تظهر فيها الشحنة السالبة على ذرة الكربون المجاورة لزمرة الميتوكسيل.

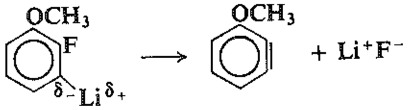


توجد طريقة عامة أخرى لتوليد البنزاين تتضمن استعمال مركبات الليثيوم العضوية، نذكر منها على سبيل المثال:



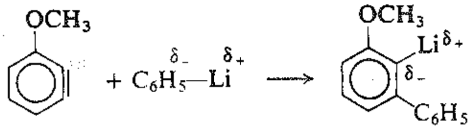
يتشكل البنزاين نتيجة نزع بروتون بوساطة الأساس $C_6H_5^-$ (التفاعل 5) فيتشكل الكربانيون الذي يفقد أيون الفلوريد معطياً البنزاين (التفاعل 6).

(5) 

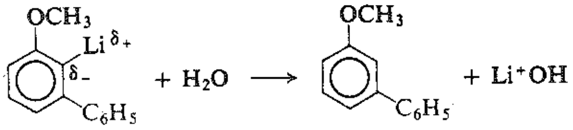
(6) 

مسألة 7.26 علل القوى النسبية للحموض والأسس.

تعطي إضافة فنيل الليثيوم إلى البنزاين مركب الليثيوم العضوي IV (التفاعل 7). يشبه تسلسل التفاعلات هذا تسلسل التفاعلات (أيون الأميد-الامونيا) الذي لاحظناه سابقاً، ولكنه يتوقف عند مرحلة الكربانيون انتظاراً لحمض قوي، وفي مثالنا هذا يكون الحمض هو حمض لويس Li^+ الذي يكمل تسلسل التفاعلات هذا. تعطي إضافة الماء الذي يعد حمضاً قوياً في هذه المجموعة من الحموض، المنتج النهائي. (التفاعل 8). (الحمض القوي H^+ يزيح الحمض الضعيف Li^+).

(7) 

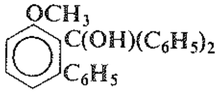
IV

(8) 

تشبه مركبات الليثيوم العضوية RLi في تفاعلاتها كواشف غرينيار RMgX. يمكن وصف الرابطة كربون-معدن، على أنها رابطة تشاركية عالية القطبية (كما في كواشف غرينيار)، أو بكلمات أخرى، يمكن وصفها على أنها ذات صفة أيونية (أي أنها تعد هجيناً طنينياً للصيغتين R-M و R^-M^+). تمتاز الرابطة كربون-ليثيوم بأنها أكثر أيونية من الرابطة كربون-مغنزيوم بسبب الكهرجابية العالية للّيثيوم، وتعد مركبات الليثيوم العضوية، نتيجة لذلك إلى حد ما، أكثر تفاعلية من كواشف غرينيار. وسنركز اهتمامنا من أجل السهولة أثناء مناقشتنا لهذه التفاعلات بوصفها تفاعلات حمض-أساس على الصفة الكربانيونية للزمرة العضوية كما كنا قد فعلنا مع كواشف غرينيار. كنا قد أشرنا إلى الكربانيونات الحرة في التفاعلات التي تتضمن $K^+NH_2^-$ بوصفها مركبات متوسطة، على الرغم من أن قوى التجاذب بين الكربون و البوتاسيوم مهما كانت هي على جانب عظيم من الأهمية.

مسألة 8.26 علل الحقـائق الآتيـة: (أ) تعطـي معالجـة المزيـج التفـاعلي فـي التفـاعل (8) بثنـائي أكسـيد الكربـون المركب V بدلاً من الماء. (ب) تعطي معالجة المزيج التفاعلي في التفاعل (8) مع البنزوفينون المركب VI.

V



VI

(جـ) يمكن توليد البنزاين بمعالجة أورتو بروموفلورو البنزين بمعدن الصوديوم.

15.26 تحليل هاليدات الأريل Analysis of aryl halides

تبدي هاليدات الأريل تجاه اختبارات التوصيف (الكشف الوظيفي) الاستجابة نفسها التي تبديها الهيدروكربونات التي اشتقت منها هذه الهاليدات، نذكر منها عدم ذوبانها في حمض الكبريت المركز البارد، وخمولها تجاه البروم في رباعي كلوريد الكربون وتجاه محاليل البرمنغنات، وتشكيلها ألوان تتراوح من البرتقالي إلى الأحمر عند معالجتها بالكلوروفورم وكلوريد الأمونيوم، وانحلالها في حمض الكبريت المدخن البارد ولكن بسرعة أقل مما هي في البنزين.

يمكن تمييز هاليدات الأريل عن الهيدروكربونات العطرية بوجود الهالوجين الذي يكشف عنه بالتحليل العنصري. ويمكن تمييز هاليدات الأريل عن معظم هاليدات الألكيل بخمولها تجاه نترات الفضة، وهي تشبه من هذه الناحية هاليدات الفينيل (الفقرة 5.26).

تقوم أي زمر وظيفية موجودة في الجزيء بتفاعلاتها المميزة لها.

مسألة 9.26 صف الاختبارات الكيميائية البسيطة التي تميز بين: (أ) برومو البنزين وبروميد نظامي الهكسيل؛ (ب) بارا-برومو التولوين وبروميد البنزيل؛ (جـ) كلورو البنزين و 1-كلورو-1-الهكسن؛ (د) كحول α-(بارا-بروموفنيل) الاتيل (p–$BrC_6H_4CHOHCH_3$) ؛ وبارا-برومو-نظامي هكسيل البنزين؛ (هـ)كحول α-(بارا-كلوروفنيل) الاتيل وكحول β-(بارا-كلوروفنيل) الاتيل (p–$ClC_6H_4CH_2CH_2OH$). اشرح بالضبط ماذا ستفعل وماذا ستشاهد.

مسألة 10.26 اكتب ترسيمة الاجراء الذي ستقوم به من أجل التمييز بين المركبات الآتية بوسائل كيميائية (ليست بالضرورة اختبارات بسيطة): (أ) بارا-برومو إاتيل البنزين و 4-برومو-1،3-ثنائي متيل البنزين؛ (ب) أورتو-كلوروبروبنيل-البنزين (o–ClC_6H_4CH=$CHCH_3$) و أورتو-كلورو ألليل البنزين (o–$ClC_6H_4CH_2CH$=CH_2).

مـسـائــل

1. اكتب بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسة لتفاعل كل من الكواشف التالية مع برومو البنزين (إن وجدت):

(أ) Mg، إيتر
(ب) محلول مائي من NaOH 10% غالي
(جـ) محلول كحولي من KOH غالي
(د) أسيتيليد الصوديوم
(هـ) إيتوكسيد الصوديوم
(و) NH_3، 100°س
(ز) محلول مائي من NaCN غالي
(ح) H_2SO_4، HNO_3
(ط) حمض كبريت مدخن
(ي) Fe، Cl_2
(ك) Fe، I_2
(ل) $AlCl_3$، C_6H_6
(م) $AlCl_3$، CH_3CH_2Cl
(ن) محلول ممدد بارد من $KMnO_4$
(س) $KMnO_4$ ساخن

2. أجب على المسألة 1 من أجل المركب بروميد نظامي البوتيل.

3. أجب على المسألة 1 البنود (ب) و(هـ) و(و) و(ز) من أجل المركب 2،4–ثنائي نترو برومو البنزين.

4. اكتب ترسيمة الطريقة المخبرية في تحويل برومو البنزين إلى كل مما يلي مستعملاً أي كواشف أليفاتية ولا عضوية تراها ضرورية:

(أ) البنزين
(ب) بارا برومو نترو البنزين
(جـ) بارا برومو كلورو البنزين
(د) حمض بارا برومو بنزين السلفونيك
(هـ) 1،2،4–ثلاثي برومو البنزين
(و) بارا برومو التولوين
(ز) كحول البنزيل
(ح) كحول α–فنيل الاتيل
(ط) 2–فنيل–2–البروبانول
(ي) 2،4–ثنائي نترو الفينول
(ك) ألليل البنزين
(ل) حمض البنزوئيك
(م) الأنيلين

5. اكتب بنية واسم المنتج المتوقع من معالجة بروميد فنيل المغنزيوم بكل من المركبات الآتية ثم بالماء:

(أ) H_2O
(ب) HBr جاف
(جـ) C_2H_5OH
(د) بروميد الألليل
(هـ) HCHO
(و) CH_3CHO
(ز) C_6H_5CHO
(ح) p–$CH_3C_6H_4CHO$
(ط) CH_3COCH_3
(ي) حلقي الهكسانون
(ك) 3،3–ثنائي متيل حلقي الهكسانون
(ل) $C_6H_5COCH_3$
(م) $C_6H_5COC_6H_5$
(ن) (–)–$C_6H_5COCH(CH_3)C_2H_5$
(س) الأسيتيلين

أي منتجات (إن وجدت) تكون مركبات منفردة؟ أي مركبات (إن وجدت) تكون مزائج راسيمية؟ أي مركبات (إن

وجدت) تكون فعالة ضوئياً بمجرد فصلها؟

6. رتب المركبات في كل مجموعة حسب تفاعليتها تجاه الكاشف المشار إليه. أعط بنية واسم المنتج المتوقع الذي اخترته كأكثر المتفاعلات في كل مجموعة.

(أ) NaOH: كلورو البنزين، ميتا-كلورونترو البنزين، أورتو-كلورونترو البنزين، 2،4-ثنائي نتروكلورو البنزين، 2،4،6-ثلاثي نتروكلورو البنزين.

(ب) H_2SO_4/HNO_3: البنزين، كلورو البنزين، نترو البنزين، التولوين.

(جـ) محلول $AgNO_3$ الكحولي: 1-برومو-1-البوتن، 3-برومو-1-البوتن، 4-برومو-1-البوتن.

(د) حمض الكبريت المدخن: برومو البنزين، بارا-برومو التولوين، بارا-ثنائي برومو البنزين، التولوين.

(هـ) KCN: كلوريد البنزيل، كلورو البنزين، كلوريد الإتيل.

(و) محلول $AgNO_3$ الكحولي: 2-برومو-1-فنيل الإتن،بروميد α -فنيل الاتيل، بروميد β-فنيل الإتيل.

7. يجب غسل الفائض من حمضي النتريك والكبريت في المنتج المتشكل عند تحضير 2،4-ثنائي نتروكلورو البنزين من كلورو البنزين ماذا ستختار لتحقيق هذا الغرض: هل محلول مائي لكلور الصوديوم أم محلول مائي لبيكربونات الصوديوم؟ ولماذا؟

8. اكتب بنى وأسماء المنتجات العضوية الرئيسية المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية:

(أ) 2،3-ثنائي برومو البروبن + NaOH (مائي)

(ب) بروميد بارا-برومو البنزيل+ NH_3 (مائي)

(جـ) بارا-كلورو التولوين + $KMnO_4$ حار

(د) ميتابرومو الستيرين + CCl_4/Br_2

(هـ) 3،4-ثنائي كلورونترو البنزين + 1مول $NaOCH_3$

(و) بارا-بروموكلور البنزين + Mg، الإتير الإيتيلي

(ز) كحول بارا-برومو البنزيل + $KMnO_4$ الممدد والبارد

(ح) كحول بارا-بروموالبنزيل + HBr المركز

(ي) بروميد α - (أورتو - كلوروفنيل) الإتيل + KOH الكحولي

(ك) بارا-برومو التولوين + 1مول Cl_2، ضوء،حرارة

(ل) أورتو-بروموبنزو ثلاثي الفلوريد + $NH_3/NaNH_2$

(م) أورتو-بروموالانيسول + $Et_2NH/K^+N^-Et_2$

9. اكتب ترسيمة جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من المركبات الآتية من البنزين و/أو التولوين مستعملاً أي كواشف أليفاتية أو لا عضوية تراها ضرورية.

(أ) ميتا كلورو نترو البنزين

(ب) بارا كلورو نترو البنزين

(جـ) حمض ميتا برومو البنزوئيك

(د) حمض بارا برومو البنزوئيك

(هـ) ميتا كلورو بنزو ثلاثي الكلوريد

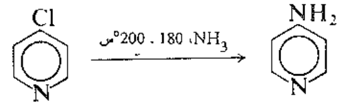
(و) 3،4-ثنائي برومو نترو البنزين

(ز) كلوريد بارا برومو البنزال

(ح) 2،4-ثنائي نترو الأنيلين

(ط) بارا برومو الستيرين
(ي) حمض 2،4–ثنائي برومو البنزوئيك
(ك) ميتا برومو التولوين
(ل) حمض بارا برومو بنزين السلفونيك
(م) كحول بارا كلورو البنزيل
(ن) 2–(بارا توليل) البروبان

10. يكون الهالوجين في الموضع 2– أو الموضع 4– في المركب الحلقي اللامتجانس العطري البيريدين (الفقرتان 14.22 و 6.30) ذا تفاعلية جيدة تجاه الإحلال النوكليوفيلي. وفيما يلي مثال على ذلك:



4–كلوروالبيريدين
4–أمينو البيريدين

كيف تعلل تفاعلية هذه المركبات؟ تأكد من إجابتك في الفقرة 10.30.

11. يحدث التبادل بروتيوم–ديتريوم في NH_3/KNH_2 وفق السرعات النسبية التالية:

$$o\text{–}C_6H_4DF > m\text{–}C_6H_4DF > p\text{–}C_6H_4DF > C_6H_5D$$

4 000 000 　 4000 　 200 　 1

كيف تعلل ترتيب التفاعلية هذا؟

12. يعطي إرجاع كلوريد 2،6–ثنائي برومو بنزين الديازونيوم فعلياً وبصورة رئيسة ميتا–برومو كلورو البنزين، مع أنه من المتوقع أن يعطي ميتا–ثنائي–برومو البنزين. كيف تعلل ذلك؟

13. عرض ملح الديازونيوم I إلى مصباح تفريغ الشحنة، ثم أجري مسح بمطافية الكتلة لمنتجاته خلال فترات سريعة بعد الوميض. ظهر بعد 50 ميكرو ثانية وفي وقت واحد الكتل 28، 44، 76. وبعد مرور فترة (250 ميكرو ثانية تقريباً) اختفت الكتلة 76، ثم ظهرت قمة عند الكتلة 152 تقارب الشدة العظمى.

I

(أ) إلى ماذا تعزى القمم 28، 44، 76؟ ماذا يحدث بمجرد مرور الوقت، وما هي المادة ذات الكتلة 152؟ (ب) من أي مركب حضر ملح الديازونيوم I.

14. عندما تضاف آثار من KNH_2 إلى محلول من كلورو البنزين و ثلاثي فنيل المتيد $(C_6H_5)_3C^-K^+$ في الأمونيوم السائل، يحدث تفاعل سريع معطيا منتجاً صيغته $C_{25}H_{20}$. ما هو المنتج؟ ما هو دور KNH_2، وما هي الحاجة إليه؟

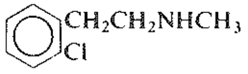
15. كيف تعلل كل من المشاهدات الآتية:

(أ) عندما عولج بارا–يودو التولوين بمحلول مائي من NaOH عند الدرجة 340°س تشكل مزيج من بارا–الكريزول (51%) وميتا–الكريزول (49%). يكون التفاعل عند الدرجة 250°س أبطأ ويعطي بارا–الكريزول فقط.

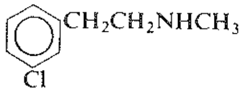
(ب) عندما سخن حمض 4–نترو–2–أمينو البنزوئيك المديأز في الكحول ثالثي البوتيلي تشكل ثنائي أكسيد الكربون والنتروجين و مزيج من ميتا– وبارا–نترو فنيل ثالثي بوتيل الإيترات.

(جـ) عندما عولج حمض أورتو-كلوروالبنزوئيك بـ $NH_3\backslash NaNH_2$ في وجود الأسيتونتريل (CH_3CN) تشكل m-$HOOCC_6H_4CH_2CN$ بمردود قدره (70%) ومزيج من حموض أورتو- و ميتا-أمينو البنزوئيك بنسبة 2:1 وبمردود قدره (10 - 20%).

16. عندما عولج II أو III بـ $HN(C_2H_5)_2/KN(C_2H_5)_2$ تشكل المنتج نفسه وصيغته $C_9H_{11}N$ بمردود جيد. ماهو المنتج، وكيف تشكل؟

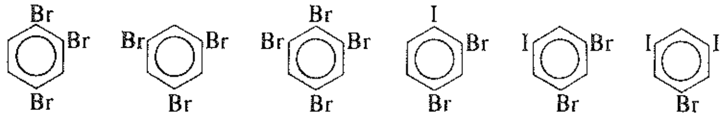


II



III

17. توصل بونّيه عند دراسته للاهتياج الهالوجيني المحفز بأساس base - Catalyzed halogen dance إلى المشاهدات التالية. يتحول IV عند تسخينه مع NH_3/C_6H_5NHK إلى مماكبه V.



وجد أيضا، إضافة إلى ذلك، VI و ميتا- وبارا-ثنائي برومو البنزينات و IV غير المتفاعل. تعطي معالجة مماثلة للمركب VII المركب VIII بصورة رئيسة، إضافة إلى IX و IV و V. وجد عند تفاعل IV الموسوم بالموضع-1 بالبروم المشع أن الوسم في IV المسترجع أصبح موزعاً بين المواضع الثلاثة.

(أ) كان بونّيه أول من اقترح الآلية التي تتضمن المركب المتوسط البنزاين. بين كيف يمكنك تعليل الملاحظات المذكورة أعلاه على هذا الأساس.

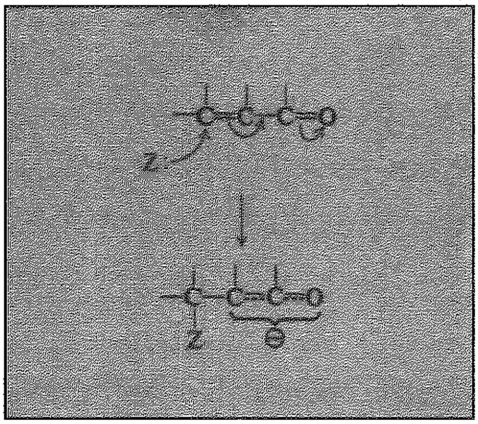
(ب) لم يلاحظ وجود يودو برومو البنزينات عندما سمح للمركب IV بالتماكب في وجود زيادة من KI. وقد رفض بونّيه على هذا الأساس وغيره آلية البنزاين. فسر ذلك.

(جـ) لوحظ دوما تشكل IV غير المستهلك من تماكب IV. ومع ذلك يعطي تفاعل V المركب IV فقط عند وجود كمية صغيرة من VI لبدء التفاعل بها. (وهذا تأثير حقيقي ؛ والمركبات النقية جدا تعطي النتائج نفسها). وقد تشكل في وجود قليل من VI المزيج نفسه بنسبة (50:50) تقريبا من IV و V سواء بدئ بالمركب IV أو المركب V.

اقترح الآلية الكاملة للاهتياج الهالوجيني المحفر بأساس وبين كيف تعلل جميع هذه الحقائق. يمكن أن يساعدك في حل هذه المسألة أن تسلك الطريق الآتي. ابدأ أولاً بالمركب V و الأساس في وجود VI، ثم بين كيف يمكن للمركب IV أن يتشكل. بين كيف يتشكل V من IV في الشروط نفسها.

بعد ذلك ابدأ بالمركب IV فقط مع الأساس، وبين كيف تتشكل جميع المركبات (Vو VI و ميتا- و بارا-ثنائي برومو البنزينات)، وعلل زحف الوسم البرومي.

أخيرا يأتي القسم الأصعب من السؤال: لماذا يجب أن يضاف المركب VI لإحداث تماكب وليس لإحداث تماكب المركب IV؟ (اكتب ببساطة المعادلات الخاصة بالمركب Vو المشابهة للمعادلات التي كتبت للمركب IV وتذكر المسألة 11، السابقة).



27

مركبــات الكــربــونيل α، β- غيـر المـشـبـعــة
α, β–Unsaturated Carbonyl Compounds

الإضافة المترافقة *Conjugate Addition*

1.27 البنية والخواص Structure and properties

تملك المركبات التي تحتوي على رابطة مزدوجة كربون ـ كربون ورابطـة مزدوجـة كربـون ـ أكسـجين، عمومـاً، الخواص المميزة لكل من الزمرتين الوظيفيتيـن. تقـوم الإسـترات غـير المشـبعة، أو الكيتونـات غـير المشـبعة بتفـاعلات الإضافة الالكتروفيلية للحمـوض والهالوجينـات، وتفـاعلات الهدرجـة، والهدركسـلة والتشـطر عنـد الرابطـة المزدوجـة كربون ـ كربون وتقوم بالاستبدال النوكليوفيلي المميز للإسترات، والإضافة النوكليوفيلية المميزة للكيتونات عند الزمـرة الكربونيلية.

مسألة 1.27 ما هي منتجات التفاعلات الآتية؟

(أ) $CH_3CH{=}CHCOOH + H_2 + Pt$

(ب) $CH_3CH{=}CHCOOC_2H_5 + OH^- + H_2O +$ حرارة

(جـ) $C_6H_5CH{=}CHCOCH_3 + I_2 + OH^-$

(د) $CH_3CH{=}CHCHO + C_6H_5NHNH_2 +$ حفاز حمضي

(هـ) $CH_3CH{=}CHCHO + Ag(NH_3)_2^+$

(و) $Zn + H_2O$ متبوعاً بـ $O_3 + C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$

(ز) $CH_3CH{=}CHCHO +$ (زيادة) $H_2 + Ni,$ ضغط، حرارة

(ح) *trans*–$HOOCCH{=}CHCOOH + Br_2/CCl_4$

(ط) *trans*–$HOOCCH{=}CH{-}COOH +$ (محلول قلوي بارد) $KMnO_4$

مسألة 2.27 ما هي المركبات A و B و C؟

(أ) سينامالدهيد ($C_6H_5CH{=}CHCHO$) + H_2 + Ni، درجات حرارة منخفضة وضغوط ⟵ A

(ب) سينامالدهيد + H_2 + Ni، درجات حرارة عالية وضغوط ⟵ B

(جـ) سينامالدهيد + (9-BBN)*، يتبع ذلك معالجة بـ $HOCH_2CH_2NH_2$ ⟵ C

	A	B	C
اختبار $KMnO_4$	إيجابي	سلبي	إيجابي
اختبار CCl_4/Br_2	سلبي	سلبي	إيجابي
اختبار تولنز Tollens	إيجابي	سلبي	سلبي
$2,4\text{-}(NO_2)_2PhNHNH_2$	إيجابي	سلبي	سلبي

* بورو ثنائي حلقي [1،3،3] نونان.

تفصل الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون عن الرابطة المزدوجة كربون ـ أكسجين في المركبات الكربونيلية α، β– غير المشبعة برابطة أحادية كربون ـ كربون، وهذا يعني أن الروابط المزدوجة مترافقة. لا تمتلك مثل هذه المركبات، بسبب الترافق، الخواص المميزة للزمر الوظيفية منفردة فحسب، بل تمتلك إلى جانب ذلك خواص معينة أخرى.

مركبات كربونيلية α،β– غير مشبعة، منظومة مترافقة

$$\overset{\beta}{-\text{C}}{=}\overset{\alpha}{\text{C}}-\text{C}{=}\text{O}$$

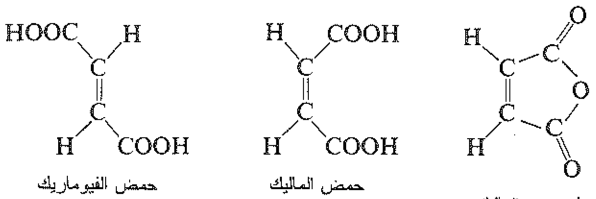
سنركز في هذا الفصل على المركبات α، β– غير المشبعة، وعلى التفاعلات الخاصة المميزة للمنظومات المترافقة.

الجدول 1.27 : المركبات الكربونيلية α،β– غير المشبعة

اسم المركب	الصيغة	ن.ا س°	ن.غ س°
الأكرولين	$CH_2{=}CHCHO$	-88	52
كروتونالدهيد	$CH_3CH{=}CHCHO$	-69	104
سينامالدهيد	$C_6H_5CH{=}CHCHO$	-7	254
أكسيد المسيتيل	$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$	42	131
بنزال الأسيتون	$C_6H_5CH{=}CHCOCH_3$	42	261
ثنائي بنزال الأسيتون	$C_6H_5CH{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5$	113	
بنزال الأسيتوفينون (شالكون)	$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$	62	348
الديبنون	$C_6H_5C(CH_3){=}CHCOC_6H_5$		150-5[1]
حمض الأكريليك	$CH_2{=}CHCOOH$	12	142
حمض الكروتونيك	*trans*-$CH_3CH{=}CHCOOH$	72	189
حمض إيزو الكروتونيك	*cis*-$CH_3CH{=}CHCOOH$	16	172 يتفكك
حمض ميتا أكريليك	$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	16	162
حمض السوربيك	$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOH$	134	
حمض السيناميك	*trans*-$C_6H_5CH{=}CHCOOH$	137	300
حمض المالئيك	*cis*-$HOOCCH{=}CHCOOH$	130.5	
حمض الفيوماريك	*trans*-$HOOCCH{=}CHCOOH$	302	
بلا ماء المالئيك		60	202
أكريلات المتيل	$CH_2{=}CHCOOCH_3$		80
ميتا أكريلات المتيل	$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$		101
سينامات الإتيل	$C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5$	12	271
الأكريلونتريل	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$	-82	79

يتضمن الجدول 1.27 بعضاً من أهم هذه المركبات. يملك كثير منها أسماء شائعة على الطالب أن يتوقع مصادفتها. وفيما يلي أمثلة عن ذلك.

$CH_2{=}\overset{CH_3}{C}{-}COOH$	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$	$CH_2{=}CH{-}COOH$	$CH_2{=}CH{-}CHO$
حمض ميتا الأكريليك حمض 2-متيل البروبيونيك	الاكريلونتريل البروبن نتريل	حمض الأكريليك حمض البروبنويك	أكرولين بروبنال
$CH_3\overset{CH_3}{C}{=}CH\underset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_3$	$C_6H_5CH{=}CH\underset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_3$	$C_6H_5CH{=}CHCHO$	$CH_3CH{=}CHCHO$
أكسيد المسيتيل 4-متيل-3-البنتن-2-ون	بنزال الأسيتون 4-فنيل-3-البوتن-2-ون	السنيمالدهيد 3-فنيل البروبنال	الكروتونالدهيد 2-البوتنال



أنهيدريد الماليك — أنهيدريد مقرون البوتن ديويك

حمض الماليك — حمض مقرون البوتن ديويك

حمض الفيوماريك — حمض مفروق البوتن ديويك

2.27 التحضير Preparation

توجد عدة طرائق عامة لتحضير مركبات من هذا النوع. فيستعمل التكاثف الألدولي في تحضير الكيتونات والألدهيدات غير المشبعة، ويستعمل تفاعل نزع هالوجين الهيدروجين من α-هالو الحمض وتكاثف بيركن في تحضير السلسلة المشبعة. ويوجد إلى جانب هذه الطرائق طرائق معينة مفيدة في تحضير مركبات وحيدة فقط. وجميع هذه الطرائق تفيد في كيمياء تعرفنا عليها سابقاً وهي كيمياء الألكنات ومركبات الكربونيل.

مسألة 3.27 اكتب الترسيمة المحتملة للاصطناعات التالية:

(أ) الكروتون ألدهيد من الإسيتيلين.

(ب) السينامالدهيد من مركبات عدد ذرات الكربون فيها أقل.

(جـ) حمض السيناميك من مركبات عدد ذرات الكربون فيها أقل.

(د) حمض 4 ـ متيل ـ 2 ـ بنتنويك عبر الاصطناع بإستر المالونيك.

مسألة 4.27 المركبات التالية ذات أهمية صناعية كبيرة في تصنيع البوليمرات. فيستعمل الأكريلونتريل في صناعة الأورلون، وتستعمل أكريلات المتيل في صناعة الأكريلويد وميتا أكريلات المتيل في صناعة اللوسايت والبليكسي غلاس. اكتب ترسيمة التحضير الصناعي الممكن لكل مما يلي: (أ) الأكريلونتريل من الإيتيلين؛ (ب) أكريلات المتيل من الإيتيلين؛ (جـ) ميتا أكريلات المتيل من الأسيتون والميتانول. (د) تشبه بلمرة هذه المركبات الإيتيلين وكلوريد الفينيل، إلخ. (الفقرة 24.9). اكتب الصيغة البنيوية لكل من هذه البوليمرات.

مسألة 5.27 يمكن تحضير الأكرولين $CH_2=CHCHO$ بتسخين الغليسرول مع سلفات الصوديوم الهيدروجينية. (أ) اكتب ترسيمة الخطوات المحتملة لهذا الاصطناع الذي يتضمن نزع الهيدروجين المحفز بحمض والتوتوميريا الكيتو - إينولية. (بين أي زمرة $OH-$ أسهل حذفاً، الأولية أم الثانوية؟) (ب) كيف يمكن للأكرولين أن يتحول إلى حمض الأكريليك؟

مسألة 6.27 اكتب ترسيمة جميع خطوات كل من الاصطناعات الآتية:

(أ) $HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH$ من حمض الأديبيك.

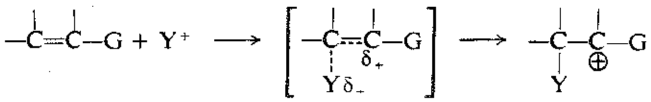
(ب) $CH_3COCH=CH_2$ من الأسيتون والفورم ألدهيد.

(جـ) $CH_3COCH=CH_2$ من فينيل الأسيتيلين.

3.27 التآثر بين الزمر الوظيفية Interaction of functional groups

رأينا في الفقرة (11.9) أنه يمكن تنشيط الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في تفاعلات الإضافة الالكتروفيلية بمتبادل مانح للالكترونات، ويمكن تخميلها بمبادل ساحب للالكترونات. وتقوم الرابطة المزدوجة بدور مصدر للالكترونات للكاشف اللالكتروفيلي وتتعين متاحية availability الالكترونات بالزمر المرتبطة بالرابطة المزدوجة. وبعبارات أكثر تحديداً يقوم المبادل المانح للالكترونات بتثبيت الحالة الانتقالية التي تقود إلى الكربوكاتيون الأولي بتشتيت الشحنة الموجبة المتنامية، أما المبادل الساحب للالكترونات فيؤدي إلى عدم استقرار الحالة الانتقالية بتقوية الشحنة الموجبة.

الإضافة الالكتروفيلية



G تمنح الالكترونات: تنشط

G تسحب الالكترونات: تخمل

الزمر $C=O$ و $COOH-$ و $COOR-$ و $CN-$ زمر ساحبة للالكترونات قوية، من المتوقع أن تخمل الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون تجاه الإضافة الالكتروفيلية. وقد وجد أن هذا صحيح، فالكيتونات والحموض والإسترات والنتريلات هي عموماً أقل تفاعلية من الألكنات البسيطة تجاه كواشف مثل البروم وهاليدات الهيدروجين.

وهذا السحب الالكتروني الذي يخمل الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون تجاه الكواشف الباحثة عن الالكترونات، فإنه ينشط في الوقت نفسه هذه الرابطة المزدوجة تجاه الكواشف الغنية بالالكترونات. والنتيجة النهائية هي أن الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون في الكيتونات والحموض والإسترات والنتريلات α، β- غير المشبعة تكون حساسة تجاه الهجوم النوكليوفيلي، وتقوم بمجموعة تفاعلات الإضافة النوكليوفيلية غير الشائعة بالنسبة للألكنات البسيطة. لا يعود سبب هذه التفاعلية تجاه النوكليوفيلات، كما سنرى (الفقرة 5.27)، إلى التأثير التحريضي البسيط لهذه المبادلات فحسب، بل نوعاً ما إلى ترافقها مع الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون.

4.27 الإضافة الالكتروفيلية Electrophilic addition

لا يُخفض وجود الزمرة الكربونيلية فقط تفاعلية الرابطة المزدوجة تجاه الإضافة الالكتروفيلية فحسب؛ بل تضبط أيضاً توجيه الإضافة.

لوحظ، عموماً، أن إضافة كاشف لا متناظر إلى مركب كربونيلي α،β- غير مشبع تحدث بطريقة يرتبط فيها الهيدروجين بذرة الكربون-α، أما الزمرة السالبة فترتبط بذرة الكربون-β. وفيما يلي أمثلة على ذلك:

$$CH_2{=}CH{-}CHO + HCl(g) \xrightarrow{-10°\text{س}} \underset{Cl}{CH_2}{-}\underset{H}{CH}{-}CHO$$

الأكرولين — β-كلورو البروبيون ألدهيد

$$CH_2{=}CH{-}COOH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ 100°\text{س}} \underset{OH}{CH_2}{-}\underset{H}{CH}{-}COOH$$

حمض الأكريليك — حمض β-هيدروكسي البروبيونيك

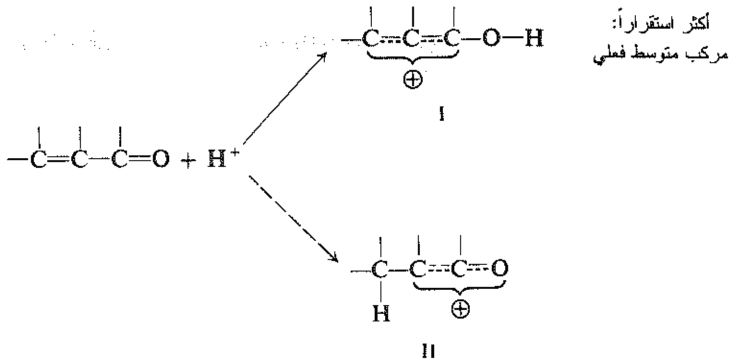
$$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH + HBr(g) \xrightarrow{20°\text{س}} CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}\underset{H}{CH}{-}COOH$$

حمض الكروتونيك — حمض β-برومو البوتيريك

$$CH_3{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}\underset{O}{\overset{}{C}}{-}CH_3 + CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}\overset{CH_3}{\underset{CH_3O}{C}}{-}\underset{H}{CH}{-}\underset{O}{C}{-}CH_3$$

أكسيد المسيتيل — 4-ميتوكسي-4-متيل-2-البنتانون

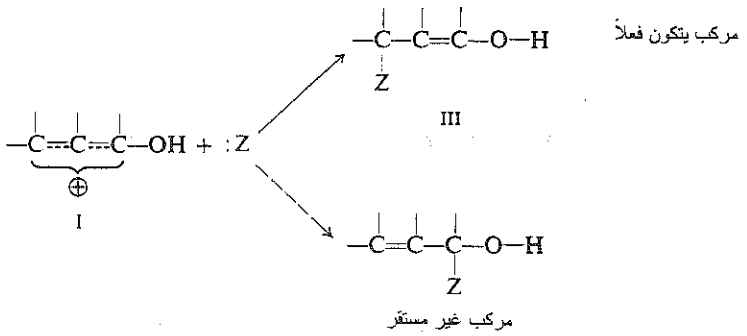
تجري الإضافة الالكتروفيلية إلى الألكنات البسيطة بطريقة يتشكل فيها الكربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً. تتوافق الإضافة إلى مركبات الكربونيل α،β- غير المشبعة أيضاً مع هذا المبدأ. و لكي نرى أن الأمر هو كذلك يجب أن ننظر إلى المنظومة المترافقة مجتمعة. تكون الإضافة مفضلة إلى طرف المنظومة المترافقة الذي يعطي الكربوكاتيون المستقر طنينياً (الخطوة 1)، وهذا ما رأيناه في حالة الدينات المترافقة (الفقرة 22.11). تؤدي إضافة البروتون إلى أكسجين الكربونيل إلى تشكيل الكاتيون I، أما إضافة البروتون إلى الكربون-β فتؤدي إلى تشكيل الكاتيون II.



(1)

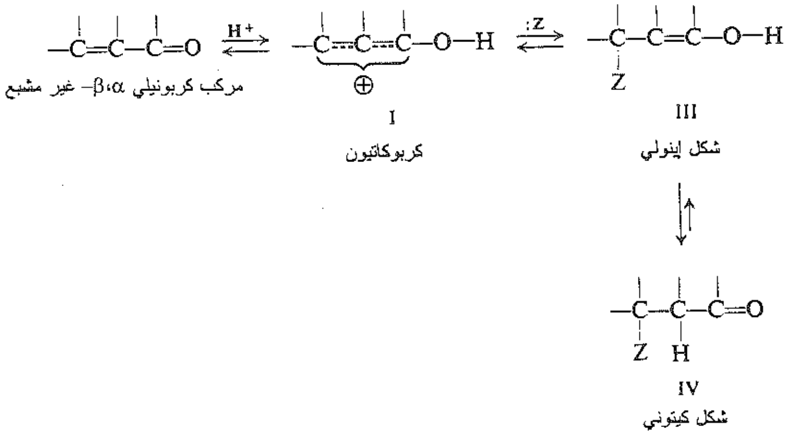
الكاتيون I هو الأكثر استقراراً لأن الشحنة الموجبة تكون محمولة على ذرات الكربون لوحدها، في حين تكون محمولة في الكاتيون II جزئياً على ذرة الأكسجين ذات الكهرسلبية الأعلى.

يربط الأيون السالب أو الجزيء الأساسي نفسه في الخطوة الثانية من الإضافة إما إلى كربون الكربونيل أو إلى الكربون-β في الأيون الهجين I.



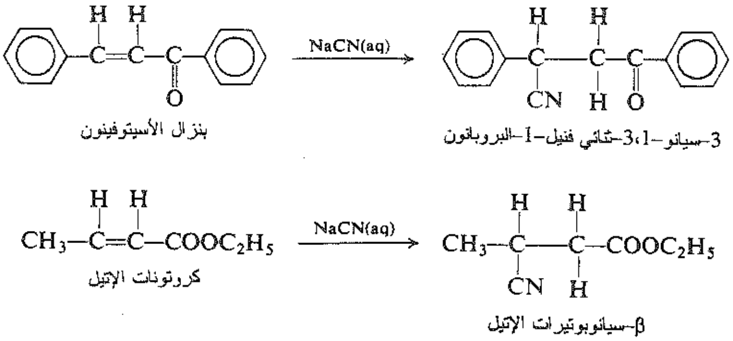
(2)

يوجد احتمالان: أولهما الإضافة إلى الكربون-β وهـي تعطي منتجاً مستقراً (III)، وهـو ببسـاطة الشـكل الإينولـي للمركب الكربونيلي المشبع. يخضع الشكل الإينولي بعد ذلك إلى التوتوميرية متحـولاً إلـى الشـكل الكيتونـي ومعطيـاً المنتج IV.

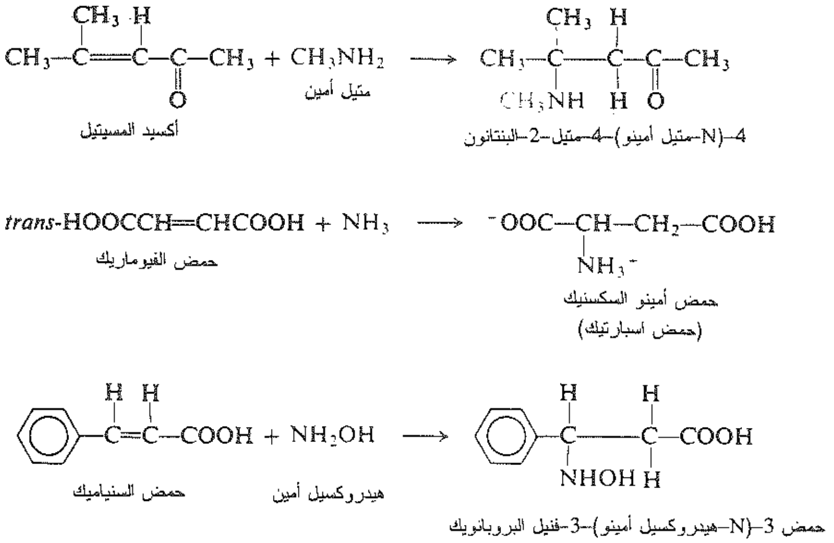


5.27 الإضافة النوكليوفيلية Nucleophilic addition

يحول المحلول المائي لسيانيد الصوديوم المركبات الكربونيلية α،β- غير المشبعة إلى مركبـات β-سيانوكربونيل، حيث تحدث إضافة عناصر HCN إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. وفيما يلي أمثلة على ذلك:



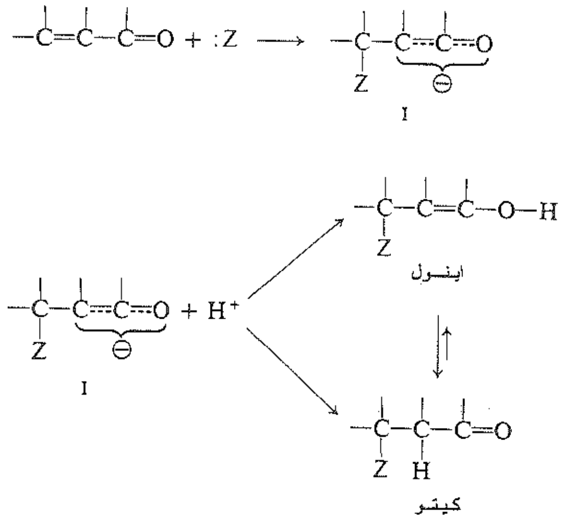
تنضم الأمونيا أو مشتقات معينة منها (الأمينـات، الهيدروكسـيل أميـن، فنيـل الهيدرازيـن، ...إلـخ) إلـى المركبـات الكربونية α،β- غير المشبعة معطية β-أمينو المركبات الكربونيلية. نذكر منها على سبيل المثال:



يعتقد أن هذه التفاعلات تجري وفق الآلية التالية:

(1)

(2)

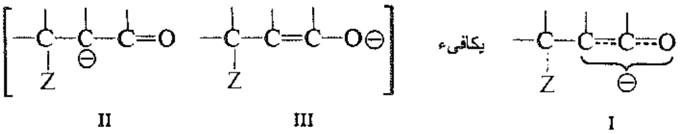


تجري إضافة الكاشف النوكليوفيلي (الخطوة 1) إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربـون معطيـة الأنيـون الهجيـن I، الذي يستقبل بروتوناً من المذيب (الخطوة 2) معطياً المنتج النهائي. يمكن لهذا البروتون أن ينضم إما إلـى الكربـون-α أو إلى الأكسجين مؤدياً بذلك إلى تشكل إما الشكل الكيتوني أو الشكل الإينولي للمنتج. وتكـون النتيجـة النهائيـة فـي كل حالة تشكل مزيج توازني يحتوي بصورة رئيسة على الشكل الكيتوني.

يكون الكاشف النوكليوفيلي Z: في الأمثلة التي درسناها إما أنيوناً قوي الأساسية مثل CN^-:، أو أساساً معتـدلاً مثـل الأمونيا ومشتقاتها، NH_2–G:. وهذه هي الكواشف نفسها التي درسناها سابقاً، ورأينا أنها تنضم إلى زمرة الكربونيل في الألدهيدات والكيتونات البسيطة؟ (في الحقيقة لا تنضم الكواشف النوكليوفيلية إلى الرابطة المزدوجة كربـون ــ كربـون في الألدهيدات α، β- غير المشبعة إلا نادراً، ولكنها تنضم إلى زمرة الكربونيل ذات التفاعلية العالية).

تجري إضافة الكواشف النوكليوفيلية هـذه إلـى المنظومـة المترافقـة بطريقـة يتكـون فيهـا الأنيـون المتوسـط الأكـثر

استقراراً. وهذا الأنيون المتوسط هو I، الذي يعد هجيناً لـ II و III.

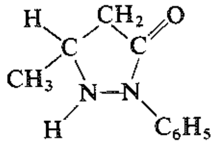


تحصل الإضافة الأولية، كما هي عادة، إلى أحد طرفي المنظومة المترافقة،و هي في هذه الحالة إلى الطرف (الكربون-β) الذي يجعل عنصر الأكسجين الكهرسلبي قادراً على توطين الشحنة السالبة.

لا يعود سبب ميل مركبات الكربونيل α،β- غير المشبعة للقيام بالإضافة النوكليوفيلية إلى قدرة زمرة الكربونيل على السحب الالكتروني فحسب، بل إلى وجود المنظومة المترافقة التي تسمح بتشكيل الأنيون I المستقر طنينياً. وتعود أهمية الألدهيدات والكيتونات والحموض والإسترات والنتريلات α،β- غير المشبعة في الاصطناع إلى كونها توفر مثل هذه المنظومة المترافقة.

مسألة 7.27 ارسم بنى الأنيون المتوقعة من الإضافة النوكليوفيلية إلى كل من المواضع الأخرى في المنظومة المترافقة، وقارن استقراريتها مع I.

مسألة 8.27 تعطي معالجة حمض الكروتونيك $CH_3CH{=}CHCOOH$ بفنيل الهيدرازين، المركب IV.



IV

إلى أي صنف من المركبات ينتسب المركب IV؟ كيف يمكنك تعليل تشكله؟ (انظر الفقرة 11.20).

مسألة 9.27 تؤدي معالجة الأكريلونتريل $CH_2{=}CHCN$ بالأمونيا إلى تشكل مزيج من منتجين هما β-أمينو البروبيو نتريل $H_2NCH_2CH_2CN$ وثنائي (β-سيانو إتيل) الأمين $NCCH_2CH_2NHCH_2CH_2CN$. كيف تعلل تشكله؟

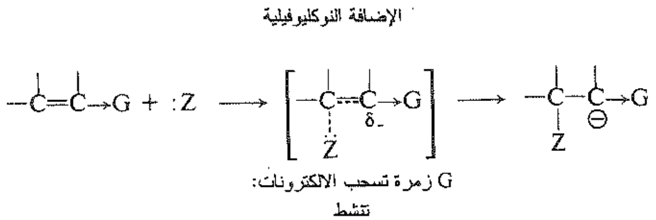
مسألة 10.27 تعطي معالجة أكريلات الإتيل $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$ بمتيل الأمين المركب $CH_3N(CH_2CH_2COOC_2H_5)_2$. كيف تعلل تشكله؟

6.27 مقارنة الإضافة النوكليوفيلية والالكتروفيلية

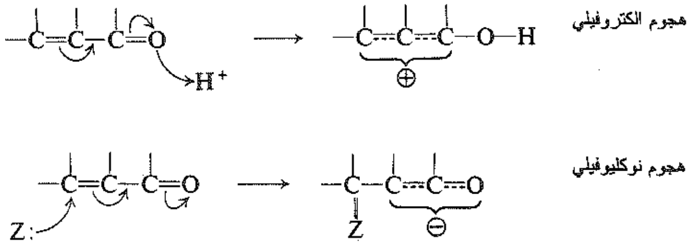
Comparison of nucleophilic and electrophilic addition

يمكننا أن نرى التشابه الكبير بين الإضافة النوكليوفيلية والإضافة الالكتروفيلية: (أ) تجري الإضافة في خطوتين؛ (ب) الخطوة الأولى والمتحكمة في سرعة التفاعل هي تشكيل الأيون المتوسط؛ (جـ) يتعين توجيه الإضافة والتفاعلية باستقرار الأيون المتوسط، وبدقة أكبر، باستقرار الحالة الانتقالية التي تقود إلى تشكله؛ (د) تعتمد هذه الاستقرارية على تشتت الشحنة.

يعود الاختلاف بين الإضافة النوكليوفيلية والإضافة الالكتروفيلية، بالطبع، إلى امتلاك الأيونات المتوسطة شحنات متعاكسة، فهي سالبة في الإضافة النوكليوفيلية وموجبة في الإضافة الالكتروفيلية. والنتيجة هي أن تأثيرات المبادلات تكون متعاكسة تماماً. فالزمرة الساحبة للالكترونات تخمل الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون تجاه الإضافة الالكتروفيلية، بينما تنشطها تجاه الإضافة النوكليوفيلية. الزمرة الساحبة للالكترونات تعمل على استقرار الحالة الانتقالية التي تقود إلى تشكيل أنيون متوسط في الإضافة النوكليوفيلية وذلك بالمساعدة في تشتيت الشحنة السالبة المتنامية:

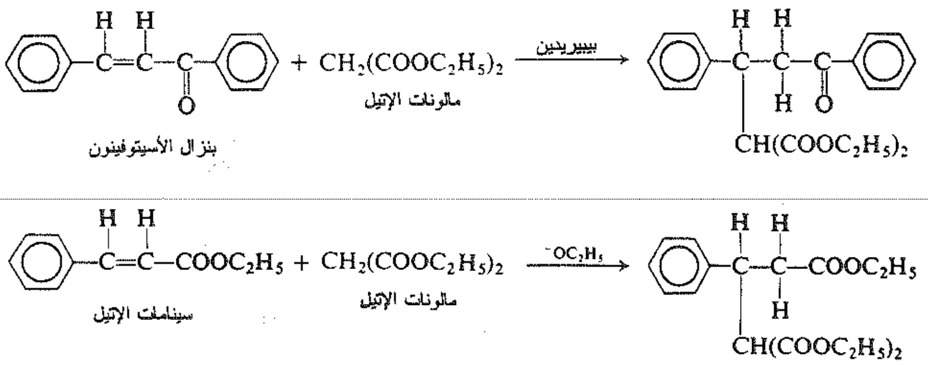


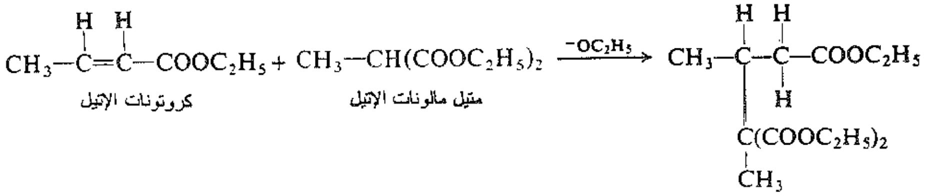
يمكن فهم الإضافة إلى المركب الكربونيلي α، β- غير المشبع جيداً بعبارات الهجوم على المنظومة المترافقة بمجملها. لكي يعطي الهجوم الأيون المتوسط الأكثر استقراراً يجب أن يحدث عند أحد طرفي المنظومة المترافقة. يهاجم الكاشف النوكليوفيلي الكربون-β مشكلاً أيوناً تتوطن فيه الشحنة السالبة جزئياً على ذرة الأكسجين الكهرسلبية، أما الكاشف الالكتروفيلي فيهاجم الأكسجين مشكلاً الكربوكاتيون الذي تتوضع فيه الشحنة الموجبة على الكربون.

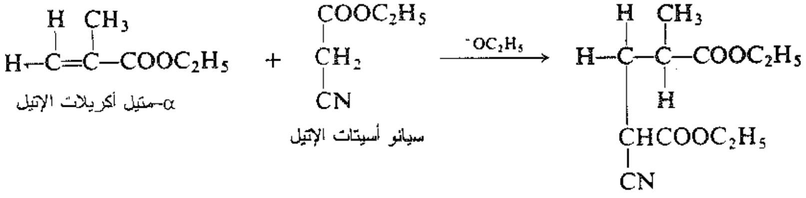


7.27 تفاعل الإضافة لمايكل The Michael addition

تدعى الإضافة النوكليوفيلية للكربانيونات إلى المركبات الكربونيلية α،β- غير المشبعة بتفاعل الإضافة لمايكل، وهي تمتاز بأهمية خاصة في الاصطناع. وهي تؤدي إلى تشكيل الروابط كربون ـ كربون، وتشبه في ذلك تفاعلات الكربانيونات التي درسناها في الفصل 25. مثلاً:



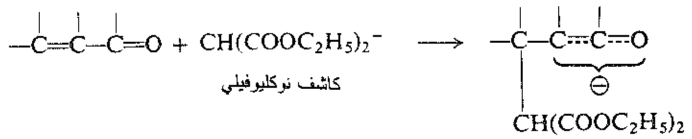




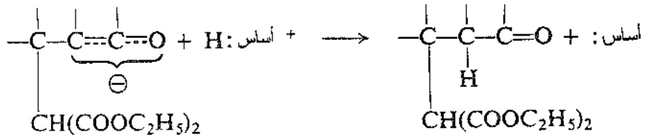
يعتقد أن الإضافة لمايكل تجري وفق الآلية الآتية (النوكليوفيل المستخدم هو إستر المالونيك):

(1) $H{-}CH(COOC_2H_5)_2$ + أساس : $\longrightarrow$ $H{:}$أساس $^{+}$ + $CH(COOC_2H_5)_2^{-}$

(2)



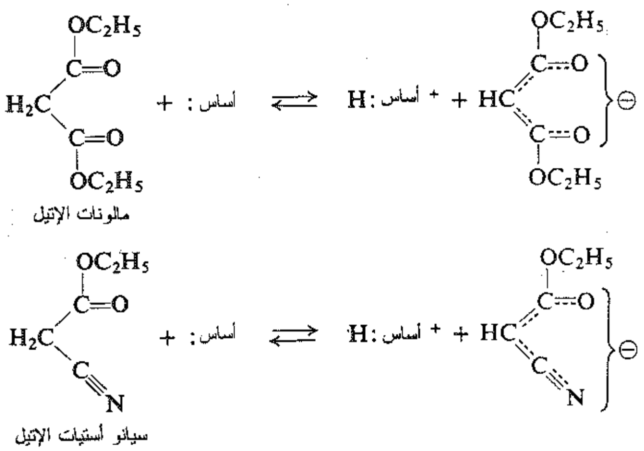
(3)

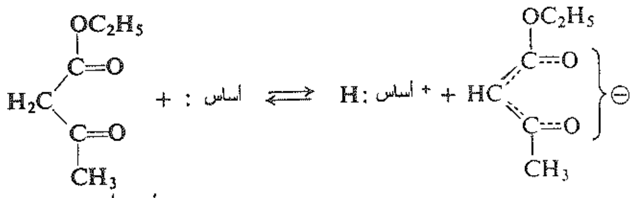


يقوم دور الأساس على نزع بروتون من إستر المالونيك (الخطوة 1)، وبذلك يتشكل الكربانيون الذي يعمل كاشفاً نوكليوفيلياً، يلي ذلك هجوم الكربانيون هذا على المنظومة المترافقة بالأسلوب العادي (الخطوة 2).

يجب أن يكون المركب الذي يتولد منه الكربانيون، عموماً، مادة متوسطة الحموضة يمكنها أن تعطي تراكيز محسوسة من الكربانيون. يحتوي مركب كهذا، عادة، الزمرة $-CH_2-$ أو الزمرة $-CH-$ محصورة بين زمرتين ساحبتين للالكترونات يمكنها المساعدة في توطين الشحنة السالبة للأنيون.

يمكن استعمال مركبات مثل سيانوأسيتات الإتيل وأسيتو أسيتات الإتيل بدلاً من مالونات الإتيل.





أسيتو أسيتات الإتيل

تقوم الأمونيا والأمينات الأولية والثانوية بدور حفازات قوية في تفاعلات الإضافة لمايكل. ويبدو أنها تلعب دوراً نوعياً في هذا التفاعل. فهي لا تقوم بنزع البروتون من الكاشف لتوليد الكربانيون فحسب، بل تتفاعل مع زمرة كربونيل الركيزة مشكلة إيميناً أو أيوناً إيمينيوماً متوسطاً (الفقرة 8.25) يمتاز بتفاعلية خاصة تجاه الإضافة النوكليوفيلية.

مسألة 11.27 تنبأ عن منتجات تفاعلات الإضافة لمايكل التالية:

(أ) إستر المالونيك + كروتونات الإتيل $\longrightarrow$ A $\xrightarrow{OH^-}$ $\xrightarrow{H^+}$ $\xrightarrow{\text{تسخين}}$ B

(ب) أسيتو أسيتات الإتيل + أكريلات الإتيل $\longrightarrow$ C $\xrightarrow{H_2O,\ H^+}$ D

(جـ) إستر المالونيك + متيل فينيل الكيتون $\longrightarrow$ E

(د) الأسيتوفينون + بنزال الأسيتوفينون $\longrightarrow$ F

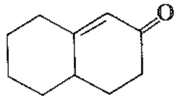
(هـ) سيانيد الألليل + الأكريلونتريل $\longrightarrow$ G $\xrightarrow{H_2O,\ H^+}$ $H + 2NH_4^+$

(و) (1 مول) أسيتو أسيتات الإتيل + (1 مول) $C_2H_5OOC{-}C{\equiv}C{-}COOC_2H_5$ $\longrightarrow$ I

(ز) I $\xrightarrow{H_2O,\ \text{قوي}\ OH^-}$ $\xrightarrow{H^+}$ $J + CH_3COOH$

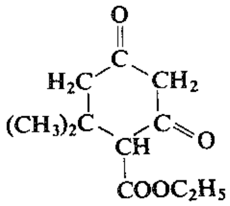
مسألة 12.27 يتفاعل الفورم ألدهيد وإستر المالونيك بوجود أيون الإيتوكسيد معطياً المركب K وصيغته $C_8H_{12}O_4$. (أ) ما هي بنية المركب K؟ (انظر المسألة 3.25). (ب) كيف يمكن للمركب K أن يتحول إلى المركب L وصيغته $(C_2H_5OOC)_2CHCH_2CH(COOC_2H_5)_2$؟ (جـ) ما هو المركب الذي يمكن الحصول عليه من المركب L، إذا أجريت عليه عمليات الحلمهة والتحميض ثم التسخين؟

مسألة 13.27 بين كيف يمكن لتفاعل الإضافة لمايكل متبوعاً بالتكاثف الألدولي أن يحول مزيجاً من متيل فينيل الكيتون وحلقي الهكسانون إلى $\Delta^{9,1}$ الأوكتالون.

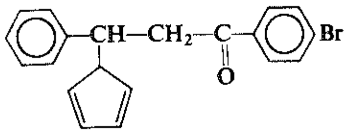


$\Delta^{9,1}$ الأوكتالون

مسألة 14.27 عند معالجة أكسيد المسيتيل $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$ بمالونات الإتيل بوجود إيتوكسيد الصوديوم يتشكل المركب M. (أ) اكتب ترسيمة خطوات تشكله. (ب) كيف يمكن تحول M إلى 5،5-ثنائي متيل-1،3-حلقي الهكسان ديون؟



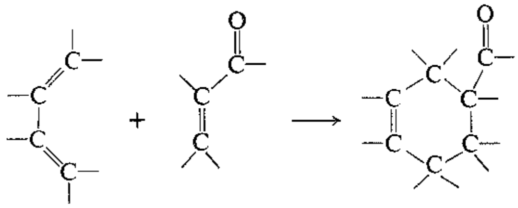
مسألة 15.27 يعطي 1،3–حلقي البتاديئن وبنزال–بارا–برومو–الأسيتوفينون بوجود البيبريدين (أمين ثانوي، الفقرة 14.22) المركب N. اكتب ترسيمة خطوات تشكله.



مسألة 16.27 (أ) بين كيف يمكن أن يتشكل أيون الإيمينيوم نتيجة إضافة مالونات الإتيل إلى بنزال الأسيتوفينون بوجود ثنائي متيل الأمين، وبين كيف يقوم هذا الأيون بدور مركب متوسط في هذا التفاعل. (ب) كيف تعلل التفاعلية العالية لأيون إيمينيوم كهذا تجاه الإضافة النوكليوفيلية؟ (جـ) لماذا لا تبدي الأمينات الثالثية فعلاً حفزياً نوعياً في تفاعل الإضافة لمايكل؟

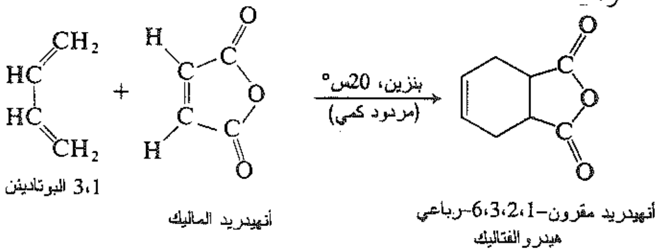
8.27 تفاعل ديلز ـ ألدر The Diels-Alder reaction

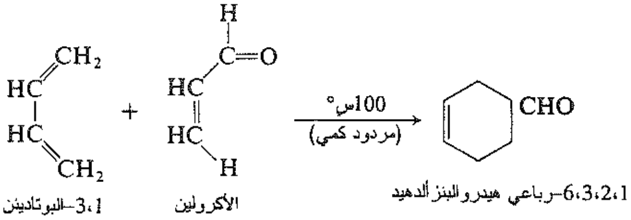
تقوم مركبات الكربونيل α، β– غير المشبعة بتفاعل مفيد للغاية مع الديئنات المترافقة يدعى بتفاعل ديلز ـ ألدر. وهو تفاعل إضافة يرتبط فيه C-1 و C-4 في المنظومة الديئنية المترافقة إلى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة في المركب الكربونيلي غير المشبع فتتشكل حلقة سداسية. يعتقد أن التفاعل يجري وفق آلية أحادية الخطوة. تتشكل الرابطتان الجديدتان كربون ـ كربون جزئياً في الحالة الانتقالية نفسها، على الرغم من أن تشكلهما ليس متواقتاً بالضرورة. يعد تفاعل ديلز ـ الدر أهم مثال على الإضافة الحلقية cycloaddition التي ستناقش لاحقاً (الفقرة 9.28). وبما أن التفاعل يتضمن منظومة مؤلفة من أربعة الكترونات π (الديئن) ومنظومة من الكترونين π (الديئنوفيل أو الكاشف الديئني) فإن التفاعل يعرف بالإضافة الحلقية [4+2].

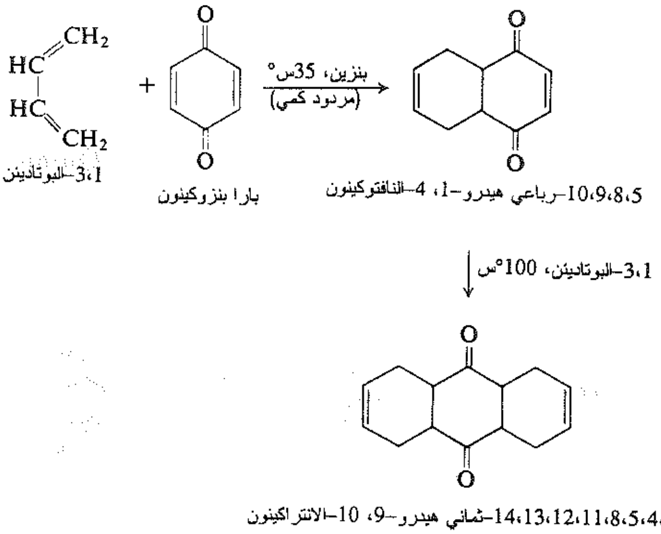


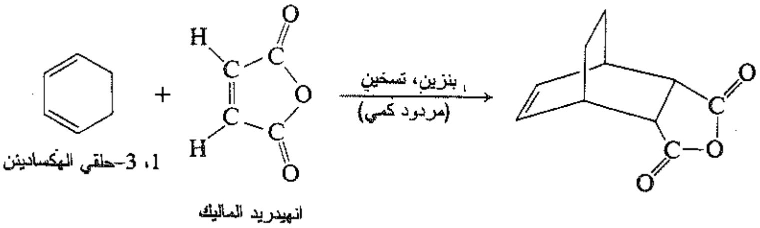
ليس تفاعل ديلز ـ ألدر مفيداً لأنه يؤدي إلى تشكيل حلقة فحسب، بل لأنه يجري بسرعة مع تشكيلة واسعة من المتفاعلات. يصبح التفاعل مفضلاً عند ارتباط الكاشف الديئني بمبادلات ساحبة للالكترونات، غير أنه حتى الديئنات

البسيطة يمكنها أن تتفاعل. يجري هذا التفاعل مترافقاً غالباً مع انطلاق حرارة عند مزج المتفاعلات ببعضها، وفيما يلي أمثلة على تفاعل ديلز ـ ألدر:

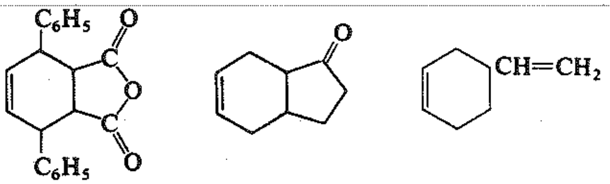




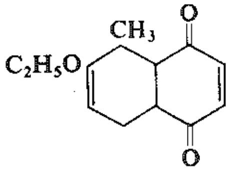




مسألة 17.27 ما هي المتفاعلات التي يمكن منها اصطناع المركبات الآتية؟

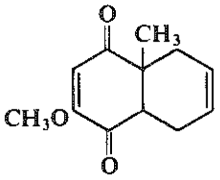


مسألة 18.27 (أ) كانت الخطوة الابتدائية في أحد اصطناعات هرمون الكورتيزون (بطريقة لويس ساريت من شركة ميرك، سارب، دوم) تشكيل المركب I بتفاعل ديلز ـ ألدر. ما هي المواد الأولية المستخدمة في اصطناعه؟



I

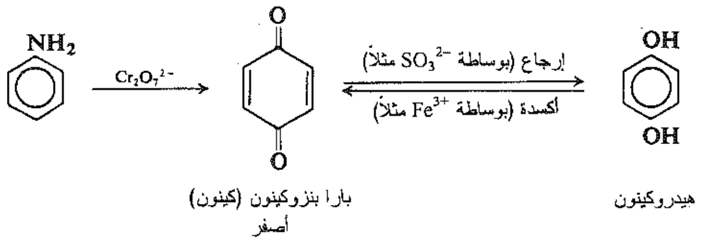
(ب) في اصطناع آخر للكورتيزون (بطريقة ر. ب. وودورد، الفقرة 7.28) كانت الخطوة الابتدائية تشكيل المركب II بتفاعل ديلز ـ ألدر. ما هي المواد الأولية المستخدمة في اصطناعه؟



II

9.27 الكينونات Quinones

يوجد نوع خاص من الكيتونات α،β- غير المشبعة تدعى الكينونات،و هي ثنائي كيتونات حلقية، لها بنية تتحول بالإرجاع إلى هيدروكينونات وهذه الأخيرة فينولات تحتوي على زمرتي OH-. نذكر على سبيل المثال:



بما أن الكينونات على درجة عالية من الترافق فهي ملونة. فمركب بارا ـ بنزوكينون مثلاً أصفر اللون.

ولأن الكينونات مترافقة بشدة فهي متوازنة طاقياً تقريباً مقابل الهيدروكينونات الموافقة. وهذا التحول البيني السريع يوفر منظومة أكسدة ـ إرجاع مناسبة، درست دراسة مستفيضة. ينتج الكثير من خواص الكينونات من ميلها إلى تشكيل منظومة الهيدروكينون العطرية.

وقد عزلت الكينونات، التي ينتمي بعضها إلى منظومات عطرية أكثر تعقيداً، من مصادر حيوية (مثل العفن والفطور والنباتات الراقية). يبدو أنها تشارك في كثير من الحالات في حلقات الأكسدة ـ الإرجاع الضرورية للعضويات الحية.

مسألة 19.27 عندما يعالج بار ا البنزوكينون مع HCl يتشكل 2-كلورو هيدرو الكينون. وقد اقترح أن هذا المنتج يتشكل عبر الإضافة-1،4 الأولية. بين كيف يمكن أن يحدث ذلك.

مسألة 20.27 (أ) يستعمل الهيدروكينون في مواد التظهير الفوتوغرافية حيث يقوم بتحويل أيون الفضة إلى الفضة الحرة. ما هي الخاصية التي تجعل الهيدروكينون مفيداً في هذا المجال؟

(ب) يمكن أن يستعمل بارا-بنزوكينون في تحويل أيون اليود إلى اليود الحر. ما هي الخاصية التي تجعل الهيدروكينون مفيداً من هذه الناحية؟

مسألة 21.27 كيف تعلل أن معالجة الفينول بحمض النتروز (حمض الآزوتي) تعطي أحادي أوكسيم بارا بنزوكينون؟

مسائل

1. اكتب ترسيمة جميع خطوات الاصطناع المخبري الممكن لكل من مركبات الكربونيل غير المشبعة الواردة في الجدول 1.27، مستعملاً أي مركبات أحادية الوظيفة متاحة: الكحولات البسيطة والألدهيدات والكيتونات والحموض والإسترات والهيدروكربونات.

2. اكتب بنى المنتجات العضوية المتوقعة من تفاعل بنزال الأسيتون $C_6H_5CH{=}CHCOCH_3$ مع كل مما يلي:

(أ)	H_2، Ni	(ل)	الأنيلين
(ب)	9-BBN، ثم $HOCH_2CH_2NH_2$	(م)	NH_3
(جـ)	NaOI	(ن)	NH_2OH
(د)	O_3 ثم Zn، H_2O	(س)	البنزألدهيد، أساس
(هـ)	Br_2	(ع)	مالونات الإتيل، أساس
(و)	HCl	(ف)	سيانوأسيتات الإتيل، أساس
(ز)	HBr	(ص)	متيل مالونات الإتيل، أساس
(ح)	H_2O، H^+	(ق)	أسيتو أسيتات الإتيل، أساس
(ط)	CH_3OH، H^+	(ر)	1،3-البوتاديئن
(ي)	NaCN (محلول مائي)	(ش)	1،3-حلقي الهكساديئن
(ك)	CH_3NH_2	(ت)	1،3-حلقي البنتاديئن

3. تقوم الأزواج التالية من الكواشف بوجود الأساس بتفاعل الإضافة لمايكل. اكتب بنى المنتجات المتوقعة:

(أ) بنزال الأسيتوفينون + سيانو أسيتات الإتيل

(ب) سينامات الإتيل + سيانو أسيتات الإتيل

(جـ) فيومارات الإتيل + مالونات الإتيل

(د) أسيتيلين ثنائي كربوكسيلات الإتيل + مالونات الإتيل

(هـ) أكسيد المسيتيل + مالونات الإتيل

(و) أكسيد المسيتيل + أسيتو أسيتات الإتيل

(ز) كروتونات الإتيل + متيل مالونات الإتيل

(ح) الفورم ألدهيد + مالونات الإتيل (2 مول)

(ط) الأسيت ألدهيد + أسيتو أسيتات الإتيل (2 مول)

(ي) أكريلات المتيل + نترو الميتان

(ك) كروتونات الإتيل (2 مول) + نترو الميتان

(ل) أكريلونتريل (3 مول) + نترو الميتان

(م) أكريلونتريل (1 مول) + $CHCl_3$

4. اكتب بنى المركبات المتوقعة من حلمهة ثم نزع كربوكسيل المنتجات الناتجة في المسألة (3)، البنود (أ) - (ط).

5. يمكن أن يتفاعل ثنائي بنزال الأسيتون ومالونات الإتيل معطيــة أحـد المنتجـات الثلاثـة الآتيـة، وذلـك اعتمـاداً علـى شروط التفاعل:

ثنائي بنزال الأسيتون + مالونات الإتيل (2 مول) ⟵ A (لا يوجد عدم إشباع)

ثنائي بنزال الأسيتون + مالونات الإتيل (1 مول) ⟵ B (توجد رابطة مزدوجة كربون ـ كربون واحدة)

ثنائي بنزال الأسيتون + مالونات الإتيل (1 مول) ⟵ C (لا يوجد عدم إشباع)

ما هي ا لمركبات A، B، C؟

6. توجد مادة السبيرماين spermine وصيغتهـا $H_2NCH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2NH_2$ في السائل المنوي. وقد اصطنعت من الأكريلونتريل و 1،4– ثنائي أمينو البوتان (البوتريسين). اشـرح كيـف يمكـن تحقيـق ذلك.

7. اكتب بنى منتجات تفاعل ديلز ـ ألدر بين المركبات الآتية:

(أ) أنهيدريد المالئيك والإيزوبرين

(ب) أنهيدريد المالئيك و1،1′–ثنائي حلقي الهكسنيل I

(جـ) أنهيدريد المالئيك و1–فينيل–1–حلقي الهكسن

(د) 1،3–البوتاديئن ومتيل فينيل الكيتون

(هـ) 1،3–البوتاديئن والكروتونالدهيد

(و) 1،3–البوتاديئن (2 مول) وثنائي بنزال الأسيتون

(ز) 1،3–البوتاديئن وβ–نترو الستيرين ($C_6H_5CH{=}CHNO_2$)

(ح) 1،3–البوتاديئن و1،4–نفتوكينون (II)

(ط) بارا–بنزوكينون و1،3–حلقي الهكساديئن

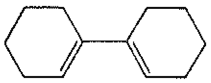
(ي) بارا–بنزوكينون و1،1′–ثنائي حلقي الهكسنيل (I)

(ك) بارا–بنزوكينون و1،3–حلقي الهكساديئن (2 مول)

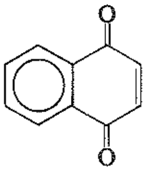
(ل) بارا–بنزوكينون و1،1′–ثنائي حلقي الهكسنيل (I) (2 مول)

(م) 1،3–حلقي البنتاديئن والأكريلونتريل

(ن) 1،3–حلقي الهكساديئن والأكرولين



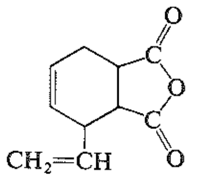
I



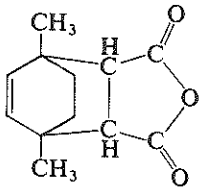
II

8. ما هي الكواشف الضرورية لاصطناع المركبات الآتية وفق تفاعل ديلز ـ ألدر؟

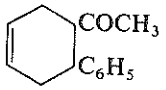
(أ)



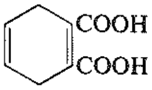
(ب)



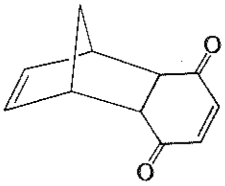
(جـ)



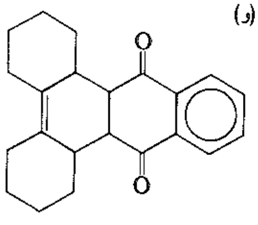
(د)



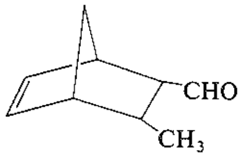
(هـ)



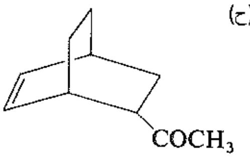
(و)



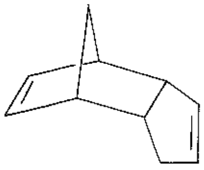
(ز)



(ح)



(ط)



9. توضح المشاهدات الآتية أحد وجوه الكيمياء الفراغية لتفاعل ديلز ـ ألدر:

1،3–البوتاديئن + أنهيدريد المالئيك $\longrightarrow$ $D(C_8H_8O_3)$

$D + H_2O$ ، حرارة $\longrightarrow$ $E(C_8H_{10}O_4)$

$E + H_2, Ni \longrightarrow F(C_8H_{12}O_4)$ ن.ا 192°س

1،3–البوتاديئن + (*trans*-ClOCCH=CHCOCl) كلوريد الفوماريل $\longrightarrow$ $G(C_8H_8O_2Cl_2)$

$G + H_2O$ ، حرارة $\longrightarrow$ $H(C_8H_{10}O_4)$

$H + H_2, Ni \longrightarrow I(C_8H_{12}O_4)$ ن.ا 215°س

I يمكن تفريقه، F لا يمكن تفريقه

هل يتضمن تفاعل ديلز ـ ألدر إضافة مناضدة (*syn*) أو إضافة مضادة (*anti*)؟

10. اكتب الصيغ الفراغية للمنتجات المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية على أساس إجابتك على السؤال 9. بين مركبات ميزو والمزائج الراسيمية.

(أ) الكروتون ألدهيد (مفروق-2-البوتنال) + 1،3-البوتاديئن

(ب) بارا البنزوكينون + 1،3-البوتاديئن

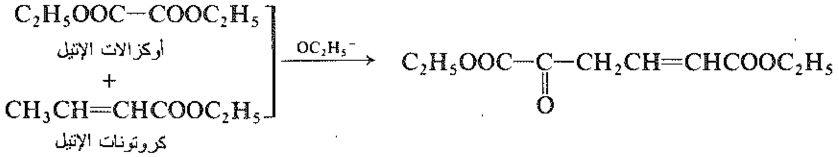
(جـ) أنهيدريد المالئيك + 1،3-البوتاديئن، يلي ذلك معالجة بمحلول قلوي بارد من $KMnO_4$

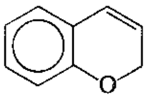
(د) أنهيدريد المالئيك + 1،3-البوتاديئن، يلي ذلك معالجة بـ $KMnO_4$ الساخن ← $C_8H_{10}O_8$

11. علل المشاهدات الآتية:

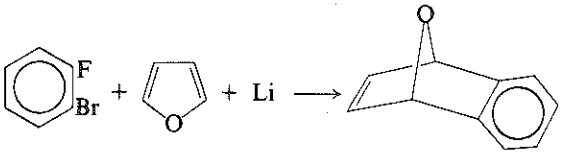
(أ) يؤدي نزع الماء من حمض 3-هيدروكسي-2،2-ثنائي متيل البروبانويك إلى تشكل حمض 2-متيل-2-بوتنويك.

(ب)



(جـ) $CH_2=CH-\overset{+}{P}Ph_3Br^-$ + ساليسل ألدهيد + قليل من الأساس ⟶  + Ph_3PO

(د)



12. اكتب ترسيمة جميع خطوات كل من الاصطناعات الآتية:

(أ) HC≡C–CHO من الأكرولين (انظر المسألة 13 (أ))

(ب) حمض β-فنيل غلوتاريك من البنزألدهيد وكواشف أليفاتية

(جـ) حمض فنيل السكسنيك من البنزألدهيد وكواشف أليفاتية

(د) 4-فنيل-2،6-الهبتان ديون من البنزألدهيد وكواشف أليفاتية (انظر المسألة 3 (و) أعلاه).

13. اكتب بنى المركبات من J حتى CCC:

(أ) الغليسرول + $NaHSO_4$، تسخين ⟶ $J(C_3H_4O)$

J + الكحول الإيتيلي + HCl ⟶ $K(C_7H_{15}O_2Cl)$

K + NaOH + تسخين ⟶ $L(C_7H_{14}O_2)$

L + $KMnO_4$ معتدل وبارد ⟶ $M(C_7H_{16}O_4)$

M + H_2SO_4 مخفف ⟶ $N(C_3H_6O_3)$ + كحول إيتيلي

(ب) $C_2H_5OOC-C{\equiv}C-COOC_2H_5$ + إستر صوديومالونيك ⟶ $O(C_{15}H_{22}O_8)$

O + OH^-، تسخين؛ ثم H^+، ثم تسخين ⟶ $P(C_6H_6O_6)$

حمض الأكونيتيك موجود في سكر القصب والشمندر السكري

(جـ) $Q(C_{15}H_{24}O_8) \longrightarrow$ إستر الصوديومالونيك + فيومارات الإتيل

حمض ثلاثي الكرباللليك $R(C_6H_8O_6) \longrightarrow$ ثم تسخين، ثم H^+، تسخين، $Q + OH^-$

(د) $S(C_{29}H_{20}O) \rightarrow$ أساس + $(C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5)$ ثنائي بنزيل الكيتون + $(C_6H_5COCOC_6H_5)$

رباعي السيكلون البنزيل

$T(C_{33}H_{22}O_4) \longrightarrow$ أنهيدريد المالئيك + S

$CO + H_2 + U(C_{32}H_{20}O_3) \longrightarrow$ تسخين + T

(هـ) $V(C_{37}H_{26}O) \longrightarrow S + C_6H_5C{\equiv}CH$

$CO + W(C_{36}H_{26}) \longrightarrow$ تسخين + V

(و) $X(C_7H_{12}O_2) \longrightarrow$ ثم H_2O، $BrMgC{\equiv}COC_2H_5$ + الأسيتون

$Y(C_7H_{14}O_2) \longrightarrow X + H_2, Pd/CaCO_3$

β-متيل الكروتون ألدهيد، $Z(C_5H_8O) \longrightarrow$ تسخين، $Y + H^+$

(ز) $AA(C_{12}H_{19}O_4N) \longrightarrow$ أساس + سيانو أسيتات الإتيل + 3-متيل-2-بوتنوات الإتيل

$BB(C_7H_{12}O_4) \longrightarrow$ ثم تسخين، ثم H^+؛ تسخين، $AA + OH^-$

(ح) $CC(C_{13}H_{22}O_5) \longrightarrow$ أساس + مالونات الإتيل + أكسيد المسيتيل

$CHBr_3 + BB(C_7H_{12}O_4) \longrightarrow$ ثم H^+، تسخين، OH^-، $CC + NaOBr$

(ط) $DD(C_5H_8O) \longrightarrow$ أسيت ألدهيد + $CH_3C{\equiv}CNa$

$EE(C_5H_6O) \longrightarrow DD + K_2Cr_2O_7, 6H_2SO_4$

(ي) $FF(C_5H_8O_2) \longrightarrow$ $+ H_2O, Hg^{2+}, H^+$ 3-البنتين-2-ون

(ك) $GG(C_5H_8O_2) \longrightarrow$ ثم $NaOCl, H^+$ + أكسيد المسيتيل

(ل) $HH(C_4H_8OCl_2) \longrightarrow$ $+ HOCl$ (3-كلورو-2-متيل البروبن) كلوريد متالليل

$II(C_6H_8ON_2) \longrightarrow HH + KCN$

$JJ(C_6H_8O_4) \longrightarrow$ تسخين، H_2O، $II + H_2SO_4$

(م) $KK(C_8H_{12}O_3) \longrightarrow$ $+ NaOEt$ أديبات الإتيل

$LL(C_{12}H_{18}O_4) \xrightarrow{\text{مايكل}}$ أساس + متيل فينيل الكيتون + KK

$MM(C_{12}H_{16}O_3) \xrightarrow{\text{ألدول}}$ أساس + LL

(ن) $NN(C_7H_6Cl_4O_2) \longrightarrow$ $+ CH_3OH + KOH$ سداسي كلورو-1،3-حلقي البنتاديئن

$OO(C_9H_{10}Cl_4O_2) \longrightarrow$ ضغط، تسخين، $NN + CH_2{=}CH_2$

$PP(C_9H_{14}O_2) \longrightarrow OO + Na + t\text{-}BuOH$

7-كيتونوربورنين، $QQ(C_7H_8O) \longrightarrow$ حمض ممدد + PP

(س) $RR(C_{12}H_{19}O_6N) \xrightarrow{\text{مايكل}}$ أكرولين + $[CH_3CONHCH(COOC_2H_5)_2]$ أسيت أميد مالونات الإتيل

$SS(C_{13}H_{20}O_6N_2) \longrightarrow$ حمض الأسيتيك + $RR + KCN$

$TT(C_{13}H_{18}O_5N_2) \longrightarrow$ تسخين + حمض + SS

$TT + H_2$ ، حفاز، في أنهيدريد الأسيتيك $\longrightarrow [UU(C_{13}H_{24}O_5N_2)]$

$UU \xrightarrow{\text{أنهيدريد الأسيتيك}} VV(C_{15}H_{26}O_6N_2)$

$VV + OH^-$ ، تسخين، H^+ ثم تسخين، ثم $\longrightarrow WW(C_7H_{16}O_2N_2)$

(ع) مالونات الإتيل + الأكريلونتريل $\xrightarrow{\text{مايكل}} XX(C_{10}H_{15}O_4N)$

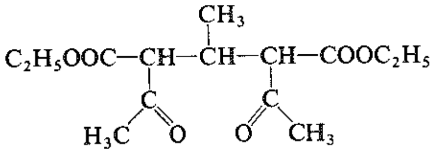
$XX + H_2$ ، حفاز $\longrightarrow [YY(C_{10}H_{19}O_4N)] \longrightarrow ZZ(C_8H_{13}O_3N)$

$ZZ + CHCl_3$ في $SO_2Cl_2 \longrightarrow AAA(C_8H_{12}O_3NCl)$

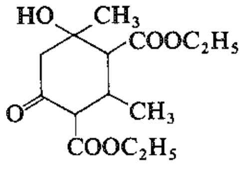
$AAA + HCl$ ، تسخين $\longrightarrow BBB(C_5H_{10}O_2NCl)$

$BBB \xrightarrow{\text{أساس}} CCC(C_5H_9O_2N)$

14. تعطي معالجة أسيت أسيتات الإتيل بالأسيت ألدهيد بوجود أساس مثل البيبريدين منتجاً صيغته $C_{14}H_{22}O_6$. وقد دار الجدال حول بنيته. هل للمنتج البنية مفتوحة السلسلة III أو البنية الحلقية IV علماً بأن كلاً من البنيتين تتشكل عبر التكاثف الألدولي وتكاثف مايكل.



III



IV

(أ) بين كيف يمكن تشكيل كل منتج محتمل.

(ب) وجد أن الطيف NMR لمركب على النحو التالي:

(أ) متعددة $\delta 1.10 - 0.95$، 3H

(ب) أحادية، $\delta 1.28$، 3H

(جـ) ثلاثية، متمركزة عند $\delta 1.28$، 3H

(د) ثلاثية، متمركزة عند $\delta 1.32$، 3H

(هـ) أحادية، $\delta 2.5$، 2H

(و) أحادية عريضة، $\delta 3.5$، 1H

(ز) متعددة، $\delta 2 - 4$، مجموع 3H

(ح) رباعية، $\delta 4.25$، 2H

(ط) رباعية، $\delta 4.30$، 2H

أي البنيتين هي الأصح؟ انسب القمم في الطيف إلى الهيدروجينات الموافقة. صف الطيف الذي يمكنك توقعه من الاحتمالات الأخرى.

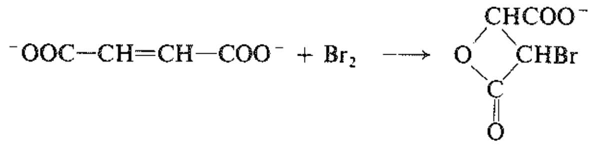
15. احتاج طالبنا المتخرج البسيط بخصوص مسألته البحثية الجديدة (المسألة 19، من مسائل نهاية الفصل 18، والمسألة 20، من مسائل نهاية الفصل 21) إلى كمية من كحول غير مشبع $C_6H_5CH{=}CHC(OH)(CH_3)(C_2H_5)$. ثم أضاف زيادة طفيفة من بنزال الأسيتون $C_6H_5{-}CH{=}CHCOCH_3$ إلى محلول من بروميد إتيل المغنزيوم فوجد باستخدام

الاختبار اللوني أن كاشف غرينيار قد استهلك. وبعد ذلك عالج المزيج التفاعلي بالطريقة العادية باستخدام حمض ممدد. واستناداً إلى القليل الذي تعلمه من خبراته السابقة فقد اختبر المنتج باليود وهيدروكسيد الصوديوم، وعندما ظهر راسب غزير من اليودوفورم، استنتج ببساطة أنه استعاد مادته الأولية.

طرح منتجه في حوض الفضلات، وقام بحذر ومنهجية بتكسير أدواته الزجاجية ثم حرق معطفه المخبري. وترك المدرسة والتحق بالعمل السياسي، وكان أداؤه جيداً، وقد تشوهت سمعته في واشنطن، في رأي البعض، بوساطة تعصبه الأعمى للبحث العلمي وبهجومه المتكرر ونقده اللاذع والمهين للفرنسيين.

ما هي المادة التي طرحها مع النفايات؟ كيف تشكلت هذه المادة؟

16. لا يمكن اصطناع β-لاكتونات من β-الحموض الهيدروكسيلية، غير أنه أمكن الحصول على β-لاكتون V من معالجة ماليات الصوديوم (أو فيومارات الصوديوم) بماء البروم:



V

كانت هذه التجربة التي درسها العالمان ب. د. بارتليت و. س. تاربل (من جامعة هارفارد) عام 1937 خطوة أساسية في وضع آلية إضافة الهالوجينات إلى الروابط المزدوجة كربون ـ كربون. لماذا الأمر كذلك؟ كيف تعلل تشكل β-لاكتون؟

17. اكتب البنى المحتملة لـ GGG و HHH

1،3-البوتاديئن + حمض البروبيوليك ($HC \equiv CCOOH$) $\longrightarrow$ $DDD(C_7H_8O_2)$

$DDD + LiAlH_4$ (1 مول) $\longrightarrow$ $EEE(C_7H_{10}O)$

EEE + كلورو كربونات المتيل (CH_3OCOCl) $\longrightarrow$ $FFF(C_9H_{12}O_3)$

FFF + تسخين (فترة قصيرة) $\longrightarrow$ تولوين + $GGG(C_7H_8)$

GGG + رباعي سيانو الإيتيلين $\longrightarrow$ $HHH(C_{13}H_8N_4)$

ليس المركب GGG تولويناً أو 1،3،5-حلقي الهبتاترين. وهو يتحول بسرعة إلى التولوين عند تركه فترة من الزمن في درجة حرارة الغرفة. يعطي المركب GGG المعطيات الطيفية الآتية:

فوق البنفسجية ε_{max} 4400، λ_{max} 303 nm. تحت الحمراء: حزم قوية عند 3020، 2900، 1595، 1400، 864، 692، 645 سم$^{-1}$؛ حزم متوسطة عند 2850، 1152، 790 سم$^{-1}$.

18. اكتب بنى المركبات من III إلى KKK، وعلل تشكلها:

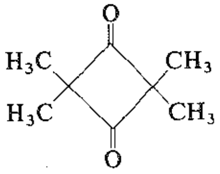
(أ) حلقي البنتانون + البيروليدين، ثم حمض $\longrightarrow$ $III(C_9H_{15}N)$

(ب) $III + CH_2{=}CHCOOCH_3$ $\longrightarrow$ $JJJ(C_{13}H_{21}O_2N)$

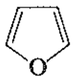
(جـ) $JJJ + H_2O$ ،H^+ ،تسخين $\longrightarrow$ $KKK(C_9H_{14}O_3)$

19. يؤدي تشعيع 2، 2، 4، 4،-رباعي متيل-1،3-حلقي البوتان ديون VI بالأشعة فوق البنفسجية إلى تشكيل رباعي

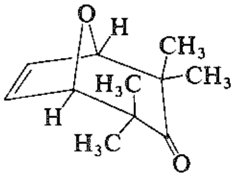
متيل الإيتيلين وجزيئين من أحادي أكسيد الكربون. عندما يجري التشعيع في الفوران VII يتشكل منتج يعتقد أنه له البنية VIII:



VI



VII



VIII

(أ) يأتي البرهان الرئيس على البنية VIII من التحليل العنصري وتعيين الوزن الجزيئي ومن معطيات مطيافية NMR:

(أ) أحادية، δ0.85، 6H

(ب) أحادية، δ1.25 6H

(جـ) أحادية، δ4.32، 2H

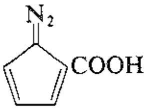
(د) أحادية، δ6.32، 2H

بيّن كيف تؤكد معطيات NMR البنية المقترحة. لماذا توجد أحاديتان لـ 6H بدلاً من قمة واحدة لـ 12H.

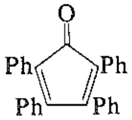
(ب) اقترح أنه عند تشكيل رباعي متيل الإيتيلين يحدث فقدان جزيء واحد من أحادي أكسيد الكربون. ارسم البنى الالكترونية لكي تبين جميع خطوات هذه الآلية ثنائية المرحلة. كيف يؤكد تشكيل المركب VIII هذه الآلية؟

20. يكون أيون الأنيلينيوم في تفاعل البنزألدهيد مع السيمي كاربازيد لتشكيل السيمي كاربازون (الفقرة 11.18) حفازاً أكثر تأثيراً من الحمض الكربوكسيلي الذي يملك الحموضة نفسها. كيف يمكنك تعليل ذلك؟

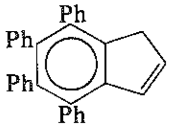
21. عند تسخين ملح الصوديوم لحمض ديازو حلقي البنتادين-2-كربوكسيليك (IX) إلى ما فوق 140°س ينطلق N_2 و CO_2. وعند تسخين IX في محلول مع رباعي السيكلون (X) ينطلق أيضاً CO. ويتشكل 4، 5، 6، 7-رباعي فنيل الأندين (XI). بين جميع خطوات الآلية المحتملة لتشكيل XI (انظر المسألة 11 (د) أعلاه). ما هي الأهمية النظرية لهذه المكتشفات؟



IX

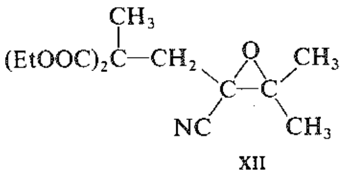


X

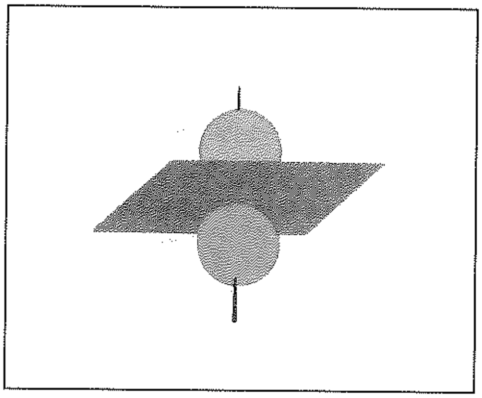


XI

22. عندما تتفاعل متيل مالونات الإتيل والأسيتون وα-كلورو-أكريلونتريل (CH_2=CClCN) بوجود أساس، يتشكل مركب إيبوكسيدي XII. بين جميع خطوات الآلية المحتملة لتشكيل المركب XII.



XII



28

المدارات الجزيئية Molecular Orbitals

التناظر المداري Orbital Symmetry

1.28 نظرية المدارات الجزيئية Molecular orbital theory

يمكن فهم بنية الجزيئات جيداً عبر ميكانيك الكم. وتعد حسابات ميكانيك الكم الدقيقة بالغة التعقيد، وقد عولجت طرائق التقريب المختلفة لتبسيط الرياضيات. تقوم الطريقة التي هي غالباً الأكثر فائدة للكيميائي العضوي على أساس مفهوم المدارات الجزيئية، وهي المدارات المتمركزة ليس حول النوى المستقلة فحسب، بل حول جميع النوى في الجزيء.

ماذا تشبه المدارات الجزيئية المختلفة في الجزيء؟ ما هي مرتبة استقراريتها؟ كيف تتوزع الالكترونات بينها؟ يجب علينا أن نعرف هذه الأشياء لفهم الاستقرار النسبي للجزيئات، إذ يمكننا مثلاً أن نعرف لماذا تكون جزيئات معينة عطرية. هذه أشياء يجب علينا معرفتها إذا أردنا أن نفهم مسار الكثير من التفاعلات الكيميائية، نفهم مثلاً كيمياءها الفراغية، وهل سهل أو صعب إنجازها، وهل يمكن أن تحدث أو أن لا تحدث كلية.

لن نستطيع أن نتعلم هنا كيف نجري حسابات ميكانيك الكم ولكن يمكننا أن نرى نتائج بعض هذه الحسابات، وأن نتعلم قليلاً عن كيفية استعمالها.

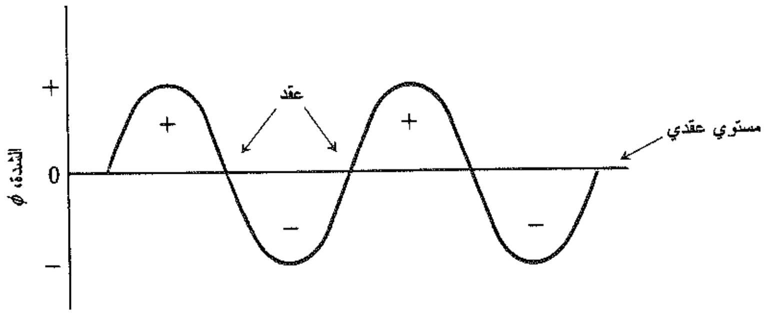
سنتعلم في هذا الفصل ماذا تعني عبارة طور المدار، وما هي المدارات الرابطة والمضادة للربط. سنرى بطريقة غير رياضية ماذا ينضوي تحت قاعدة هيوكل 2+n4 Hückel المتعلقة بمفهوم العطرية. وسنلقي أخيراً نظرة سريعة على تطور حديث وأساسي في النظرية الكيميائية وهو تطبيق التصور عن التناظر المداري لفهم التفاعلات العضوية.

2.28 المعادلات الموجية. الطور Wave equations. Phase

قلنا في معرض وصفنا الأول للبنية الذرية والجزيئية أن الالكترونات لا تبدي خواص الجسيمات المادية فحسب بل أيضاً خواص الأمواج. يجب أن نتفحص عن قرب الطابع الموجي للالكترونات، ونرى كيف تتورط في الارتباط

الكيميائي. نلقي بداية نظرة على خواص الأمواج بصورة عامة.

لندرس الأمواج المستقرة stationary waves المتولدة من اهتزاز وتر مثبت من نهايتيه، ولتكن الأمواج المتولدة من نقر وتر من قيثارة (الشكل 1.28). إذا سرنا أفقياً على طول الوتر من اليسار إلى اليمين، فإننا نجد أن الإنزياح العامودي (أي مطال الموجة) يزداد في اتجاه واحد ماراً عبر نهاية عظمى ثم يتناقص إلى الصفر ليعود ويزداد في الاتجاه المعاكس. تدعى الوضع التي يكون المطال فيها صفراً بالعقد. تقع هذه العقد في الشكل 1.28 في مستوى يدعى المستوى العقدي nadal plane. وهو معامد لمستوي الورقة.



شكل 1.28 : الأمواج المستقرة. إشارات الزائد والناقص تبين الأطوار النسبية

أما الانزياح العلوي والانزياح السفلي فيوافقان الأطوار المضادة للموجة. نستعمل للتمييز بين الأطوار اصطلاحاً الإشارات الجبرية لتعيين المطال. فتستعمل الإشارة (+)، مثلاً، للإنزياح إلى الأعلى والإشارة (−) للإنزياح إلى أسفل. إذا طبقنا الأمواج المتشابهة إحداها على الأخرى تماماً خارج الطور، أي إذا صففنا القمم إلى بعضها والمنخفضات إلى بعضها فيفني بعضها بعضاً وهذا يعني أن مجموع المطالات (+) و (−) تساوي الصفر.

تدعى المعادلة التفاضلية التي تصف الموجة بالمعادلة الموجية. يعطي حل هذه المعادلة المطال ϕ بوصفه تابعاً $f(x)$ للمسافة x على طول الموجة. ويدعى مثل هذا التابع بتابع الموجة.

توصف الموجات الالكترونية بمعادلة موجية لها شكل عام يشبه الأمواج الوترية. تعطي التوابع الموجية التي هي حلول مقبولة لهذه المعادلة المطال ϕ أيضاً، ولكن هذه المرة بوصفه تابعاً ليس لإحداثي وحيد بل لثلاثة إحداثيات ضرورية لوصف الحركة في أبعاد ثلاثة. وهذه هي التوابع الموجية الالكترونية التي ندعوها بالمدارات orbitals.

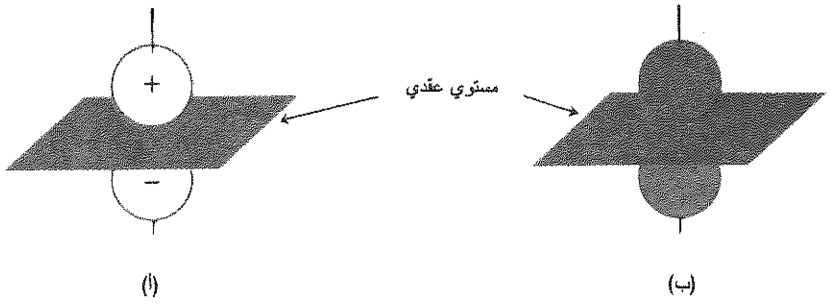
يكون لأي معادلة موجية عدد من الحلول (عملياً لا متناه) يوافق كل منها مستوياً طاقياً مختلفاً. وبذلك يأتي الكم (الكوانتوم quantum) طبيعياً بعيداً عن الرياضيات.

يمكن أن يكون للموجة الالكترونية شأنها شأن الموجة الوترية عقد حيث تكون قيمة المطال فيها صفراً. يكون للمطال على جانبي العقدة إشارات متعاكسة، أي تكون الموجة من طورين متعاكسين. من المهم لنا بصورة خاصة وجود مستوي عقدي بين انتفاخي المدار p متعامد مع محور المدار p (الشكل 2.28). يكون للانتفاخين إشارتان متعاكستان يشار إليهما غالباً بالإشارتين (+) و(−).

ليس للإشارتين المستعملتين هنا أي علاقة بإشارة الشحنة.

تدل هذه الإشارات على أن للمطال إشارة حدية متعاكسة في الانتفاخين. سنبين تحاشياً للحيرة والارتباك الانتفاخين بالتدريج اللوني. فالانتفاخان الغامقان يكونان من الطور نفسه فكلاهما إما (+) أو (−). وبصورة مشابهة يكون

الانتفاخان الفاتحان من الطور نفسه أي يكون الانتفاخان الغامق والفاتح من طورين متعاكسين.



الشكل 2.28 : المدار p. الانتفاخان من طورين متعاكسين، يشار إليهما إما:
(أ) بالإشارتين (+) و(−) أو (ب) بالتدريج اللوني

المطال أو التابع الموجي ϕ هو المدار. وكما هو صحيح عموماً بالنسبة للأمواج فإن لمربع المطال ϕ^2 معنى فيزيائياً. يمثل ϕ^2 في حالة الموجات الالكترونية احتمال وجود الالكترون في مكان معين. تعد الكرات المظللة أو الكرات البسيطة التي نرسمها لنبين شكل المدارات تمثيلات تقريبية للفراغ الذي يكون فيه لـ ϕ^2 قيمة معينة، وهو الفراغ الذي يقضي الالكترون 95% تقريباً من وقته فيه.

وسواء كانت ϕ موجبة أو سالبة فإن $\phi2$ يكون بالطبع موجباً، وهذا يعني أن هذا شيء محسوس، لأن الاحتمال لا يستطيع أن يكون سالباً. يرسم انتفاخا المدار P عادة لتمثيل ϕ^2، فإذا اضيفت الإشارة (+) أو (−)، أو إذا ظُلل أحد الانتفاخين وترك الآخر دون تظليل فإن ذلك يدل على الإشارات النسبية لـ ϕ.

3.28 المدارات الجزيئية. طريقة LCAO Molecular orbitals. LCAO method

يمكننا بوصفنا كيميائيين تصوير الجزيئات على هيئة مجموعات من الذرات تمسك إلى بعضها بوساطة الروابط. تنتج الرابطة من تراكب مدار ذري من ذرة مع مدار ذري من ذرة أخرى. يتشكل مدار جديد يشغله شفع من الالكترونات لهما لفان ذاتيان متعاكسان. تجذب النواتان الموجبتان كل من الالكترونين، ويعطي ازدياد التجاذب الكهرساكن للرابطة قوتها، أي أنه يثبت الجزيء بالنسبة إلى الالكترونات المعزولة.

يوازي هذا النموذج الوصفي الناجح الطريقة الأكثر ملائمة في وصف المدارات الجزيئية وفق مبادئ ميكانيك الكم، وهي طريقة الاتحاد الخطي للمدارات الذرية (LCAO). (linear combination of atomic orbitals) . كنا قد افترضنا أن أشكال وتراتيب المدارات الرابطة تتعلق بطريقة بسيطة بأشكال وتراتيب المدارات الذرية. تقترح طريقة LCAO الافتراض نفسه رياضياً، وهو أنه لكي نحسب مداراً جزيئياً تقريبياً Ψ، على المرء أن يستعمل الاتحاد الخطي للمدارات الذرية أي جمعها إلى بعضها أو طرحها من بعضها.

$$\Psi = \phi_A + \phi_B$$

حيث:

Ψ : المدار الجزيئي.

ϕ_A: المدار الذري A.

ϕ_B: المدار الذري B.

التعليل العقلي لهذا الافتراض بسيط، فعندما يكون الالكترون قريباً من A فإن Ψ يشابه ϕ_A وعندما يكون الالكترون قريباً من B فإن Ψ يشابه ϕ_B.

وهذا الاتحاد فعال، أي أن المدار الجزيئي أكثر استقراراً من المدارات الذرية وهذا يحصل فقط عندما المداران الذريان ϕ_A و ϕ_B:

(أ) يكونان متراكبان إلى مدى محسوس.

(ب) يملكان طاقة متقاربة.

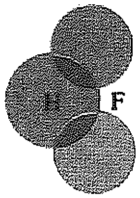
(جـ) يملكان التناظر نفسه حول محور الرابطة.

يمكن تبرير المتطلبات رياضياً. ويمكننا القول أنه إذا لم يكن هناك تراكب محسوس، فإن طاقة Ψ تساوي إما طاقة ϕA أو ϕB، وإذا كانت طاقتا ϕA وϕB مختلفتين تماماً، فإن طاقة Ψ طاقة المدار الذري الأكثر استقراراً.

لا يوجد في أي من الحالتين استقرار ملموس أو تشكيل للرابطة.

عندما نتكلم عن تناظر المدارات فإننا نشير إلى الأطوار النسبية للانتفاخات وترتيبها في الفراغ. ولمعرفة ما هو المقصود بالمتطلب (جـ) وهو أن المدارات المتراكبة تملك التناظر نفسه. ندرس المثال الآتي وهو فلوريد الهيدروجين. يمكن للجزيء أن يصور على أنه ناتج عن تراكب المدار S في الهيدروجين مع المدار P في الفلور. نستعمل في الشكل 3.28 (أ) المدار $2P\chi$ مفترضين أن الإحداثي χ هو محور H–F. يتراكب المدار S الغامق مع الانتفاخ الغامق للمدار P مؤدياً إلى تشكل الرابطة. أما إذا استعملنا المدار $2P_Z$ (أو $2P_Y$) كم هو واضح في الشكل 3.28 (ب) فإن تراكب الانتفاخين اللذين إشارتهما (+) و(−) يمكن أن يحدث ويفني أحدهما الآخر، أي أن تكامل التراكب الموجب يلغيه تكامل التراكب السالب، وتكون المحصلة النهائية عدم حدوث تراكب، وبالتالي عدم تشكل رابطة. إن اعتماد التراكب على الطور شيء أساسي في الارتباط الكيميائي.

(أ)



(ب)

الشكل 3.28 : جزيء فلوريد الهيدروجين: اعتماد التراكب على التناظر المداري. (أ) تراكب انتفاخين من الطور نفسه يؤدي إلى الارتباط. (ب) التراكب الموجب والتراكب السالب يفنيان بعضهما.

4.28 المدارات الرابطة والمضادة للربط Bonding and antibonding orbitals

يبين ميكانيك الكم أن الاتحاد الخطي لتابعين لا يعطي اتحاداً واحداً فقط بل اتحادين وبالتالي مدارين جزيئيين، وهما المدار الرابط وهو أكثر استقراراً من المدارين الذريين المكونين له، والمدار المضاد للربط الأقل استقراراً من المدارين المكونين له.

المدار الرابط

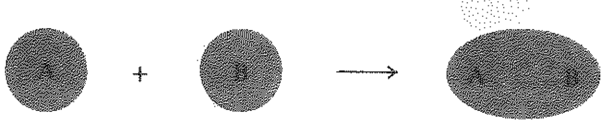
يعمل على استقرار الجزيء

$$\Psi_+ = \phi_A + \phi_B$$

المدار المضاد الرابط $\Psi_{-} = \phi_A - \phi_B$

يعمل على عدم استقرار الجزيء

يمكن جمع المدارين S مثلاً:



s s المدار σ رابط

أو طرحهما

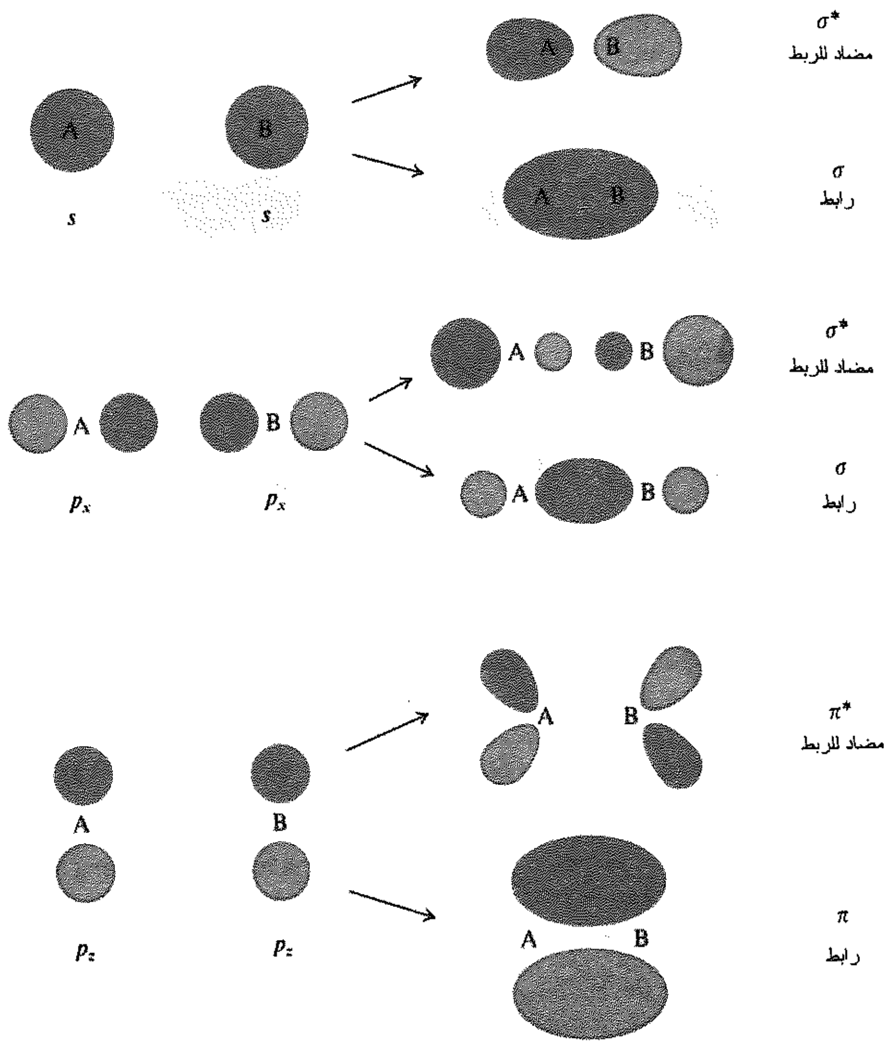
s s المدار σ* مضاد للربط

نستطيع أن نرى بصورة عامة لماذا يجب أن يكون هناك تجمعين، حيث نستطيع أن نميز الكترونين على الأكثر في كل مدار ذري مكون حاصلين بذلك على أربعة الكترونات يلزم لاستيعابها مداران جزيئيان.

يبين الشكل 4.28، تخطيطياً أشكال المدارات الجزيئية الرابطة والمضادة للربط، الناتجة من تراكب أنواع مختلفة من المدارات الذرية. نحن نعرف المدارات الرابطة σ وπ على الرغم من أننا لم نبين حتى الآن أن انتفاخي المدار π من طورين مختلفين. نرى أن للمدار المضاد للربط مستوي عقدي متعامد مع محور الرابطة ويمر بالنوى الذرية. وكذلك يتكون المدار سيغما المضاد للربط σ* من انتفاخين متعاكس الطور، أما المدار Pi المضاد للربط π* فيتكون من أربعة انتفاخات. تتركز الالكترونات في المدار الرابط في المنطقة الواقعة بين النوى حيث يمكن لكل من النواتين جذبها إليها. يخفض ازدياد التجاذب الكهرساكن طاقة المنظومة. وعلى عكس ذلك فإن الالكترونات في المدار المضاد للربط لا تكون متمركزة، بين النوى، وتكون شحنة الالكترون في المستوي العقدي صفراً. تقضي الالكترونات معظم وقتها على مسافة أبعد من النواة، مما لو كانت موجودة في ذرات مستقلة. يحدث في هذه الحالة تناقصاً في التجاذب الكهرساكن وازدياداً في التدافع بين النوى. تكون طاقة المنظومة أعلى مما هي للذرات المنفصلة. حيث تميل الالكترونات في مدار رابط لمسك الذرات ببعضها، وتميل الالكترونات في مدار مضاد للربط إلى إجبار الذرات على أن تظل بعيدة عن بعضها.

يمكن أن يبدو مستغرباً أن تقوم الالكترونات فعلاً في مدارات معينة بإضعاف الارتباط. هل يجب على أي تجاذب كهرساكن، حتى لو كان أقل من المثالي، أن يكون أفضل من لا شيء؟ يجب أن نتذكر أننا نتعامل مع طاقة الرابطة. أننا لا نقارن التجاذب الكهرساكن في المدار المضاد للربط مع عدم وجود تجاذب كهرساكن. أننا نقارنه مع التجاذب الكهرساكن الأقوى في الذرات المنفصلة.

يوجد إضافة إلى ذلك نوع ثالث من المدارات هي المدارت غير الرابطة non – bonding.



الشكل 4.28 : المدارات الرابطة والمضادة للربط

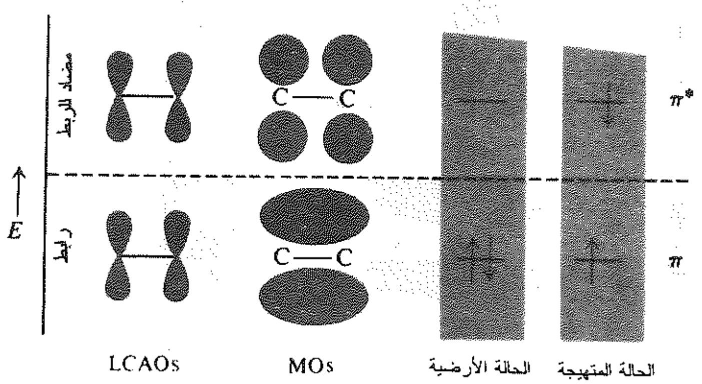
وهي كما يشير اسمها عبارة عن الكترونات في هذه المدارات تكون أشفاعاً الكترونية غير مشترك بها، لا تقوي الارتباط بين الذرات ولا تضعفه.

5.28 التشاكيل الالكترونية لبعض الجزيئات Electronic configurations of some molecules

ندرس الآن التشاكيل الالكترونية لبعض الجزيئات المألوفة. أجريت الحسابات الخاصة للأشكال المختلفة للمدارات الجزيئية والاستقرارات النسبية لها بوساطة ميكانيك الكم، وسنستعمل فقط نتائج هذه الحسابات. نحن نصور لنوى في

مواضعها ونخطط المدارات الجزيئية حولها، ونوزع الالكترونات على هذه المدارات. ونتبع في عملنا هذا القواعد نفسها التي اتبعناها في وضع التشاكيل الالكترونية للذرات. يوجد في كل مدار الكترونان فقط يملكان لفين ذاتيين متعاكسين وتمتلئ المدارات ذات الطاقة الأخفض أولاً. عندما يوجد مدارات متساوية الطاقة فإن كلاً منها يمتلئ بالكترون واحد قبل أن يبدأ امتلاؤها بالكترون آخر ليصبح كل منها حاوياً شفعاً الكترونياً. سنركز اهتمامنا على المدارات المحتوية على الكترونات π، لأن هذه الالكترونات ستكون ذات أهمية خاصة بالنسبة لنا.

يوجد في حالة الالكترونات π في الإيتيلين مداران جزيئيان، لأنه يوجد اتحادان خطيان للمدارين *P* المكونين (الشكل 5.28)، يشير الخط المنقط في الشكل إلى مستوى الطاقة غير الرابط، ويقع تحته المدار الرابط π، أما أعلاه فيقع المدار المضاد للربط π^*.

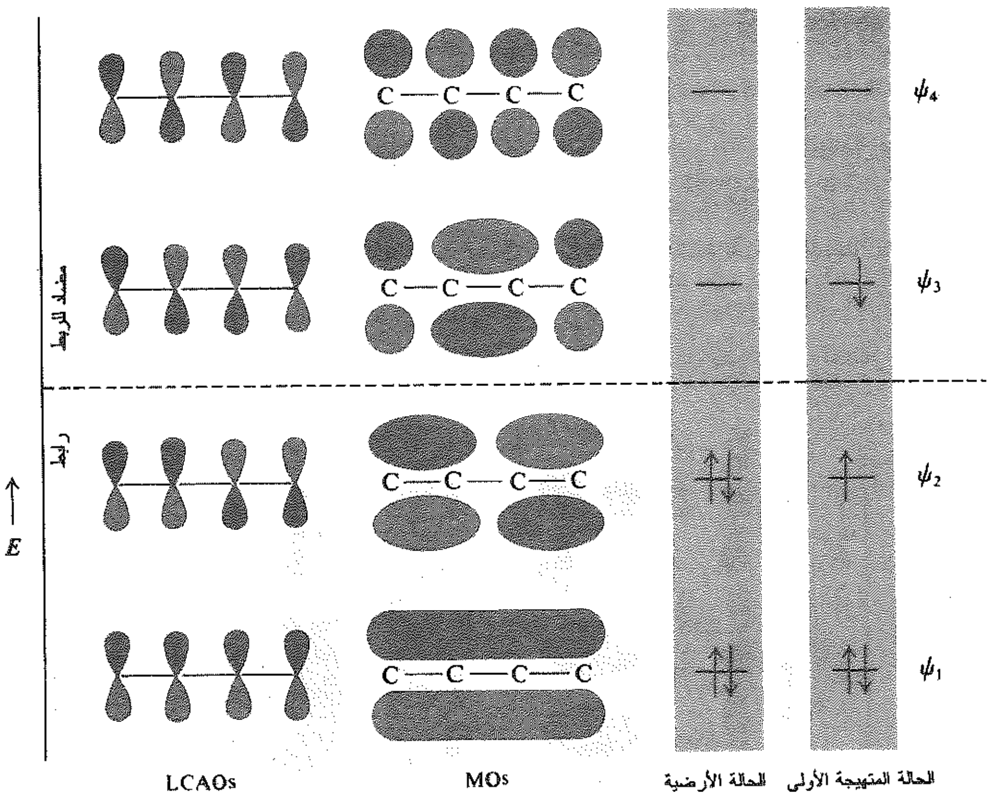


الشكل 5.28 : الإيتيلين. تشكيل الالكترونات π في الحالة الأساسية والحالة المهيجة

من الطبيعي أن يكون الجزيء موجوداً في مستوي الطاقة الأخفض، وهو الحالة الأرضية. ولكننا وجدنا (الفقرة 8.17) أن امتصاص ضوء ذا تواتر مناسب (في منطقة الأشعة فوق البنفسجية) يرفع الجزيء إلى حالة متهيجة طاقتها أعلى. نرى في الحالة الأرضية للإيتيلين أن الالكترونين π كليهما واقعان في المدار π، ويوصف هذا التشكيل على أنه π^2، حيث يشير الرقم في أعلى الرمز π إلى عدد الالكترونات في المدار المعني. أما في الحالة المتهجية فيبقى أحد الالكترونين موجوداً في المدار π، أما الآخر الذي يظل لفه الذاتي معاكساً فيصبح شاغلاً للمدار π^*. يصبح التشكيل $\pi\pi^*$ هذا أقل استقراراً لأن أحد الالكترونين يساعد في مسك الذرات ببعضها، بينما يميل الالكترون الآخر إلى إجبارها على البقاء متباعدة عن بعضها.

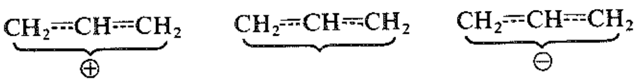
توجد في المركب 1، 3 ـ البوتاديئن الذي يحتوي على أربعة مدارات *P* مكونة، أربعة مدارات جزيئية لاستيعاب الالكترونات π (الشكل 6.28). تملك الحالة الأرضية التشكيل $\psi_1^2\psi_2^2$. أي يوجد الكترونان في كل من المدارين الرابطين Ψ_1 و Ψ_2. يشبه المدار الأعلى منهما Ψ_2 مدارين π معزولين، على الرغم من طاقته المنخفضة نوعاً ما. يحيط المدار Ψ_1 بذرات الكربون الأربع، ويوفر عدم التوضع هذا استقراراً صالحاً للجملة المترافقة. يؤدي امتصاص ضوء ذي تواتر ملائم إلى انتقال الكترون واحد إلى Ψ_3.

$$\underset{\text{الحالة الأرضية}}{\psi_1^2\psi_2^2} \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{أخفض حالة متهيجة}}{\psi_1^2\psi_2\psi_3}$$



الشكل 6.28 : 3،1-البوتاديئن. تشكيل الالكترونات π في الحالة الأرضية والحالة المتهيجة الأولى.

ندرس بعد ذلك المنظومة الألليلية: الكاتيون والجذر الحر والأنيون. بغض النظر عن عدد الالكترونات π.

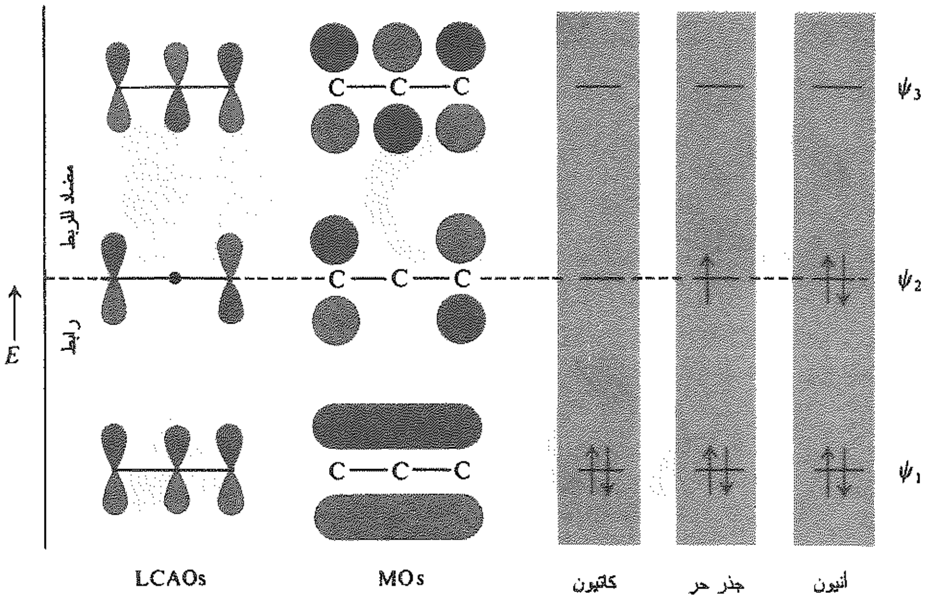


كاتيون الألليل — جذر الألليل الحر — أنيون الألليل

يوجد ثلاثة مدارات P مكونة، مدار واحد عند كل كربون، وهذا يؤدي إلى وجود ثلاثة مـدارات جزيئيـة Ψ_1 وΨ_2 وΨ_3.

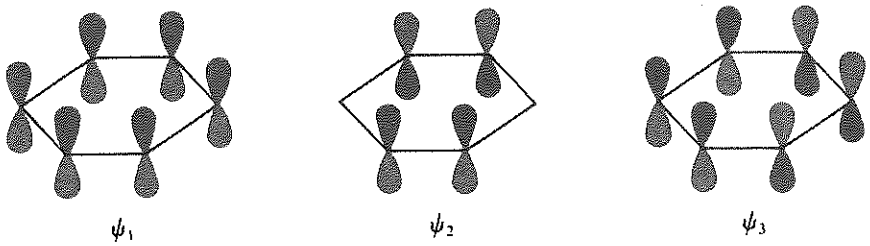
يبين الشكل 7.28 أن $\Psi 1$ هو المدار الرابط و$\Psi 3$ هو المـدار المضـاد لـلربط. أمـا المـدار $\Psi 2$ فيحيـط فقـط بذرتـي الكربون الطرفيتين (توجد عقدة عند الكربون الأوسط)، وله الطاقة نفسها التي يملكها المدار P المعزول، وهـو لذلـك غير رابط.

يملك كاتيون الألليل الكترونات π في المدار الرابط فقط. ويملـك الجـذر الحـر الكترونـاً واحـداً فـي المـدار غـير الرابط، أما في الأنيون فيوجد الكترونان في المدار غير الرابط. يحيط المدار الرابط $\Psi 1$ بذرات الكربـون الثـلاث، وهـو أكثر استقراراً من المدار π المتوضع والـذي يحتـوي على ذرتـي كربـون. يعطـي عـدم التوضـع هـذا اسـتقراراً خاصـاً للجسيمات الألليلية. يمكن تفسير التناظر في الجسيمات الألليلية استناداً إلى أسس نظرية الطنين، وتكون نهايتي كل من هذه الجزيئات متكافئتين.



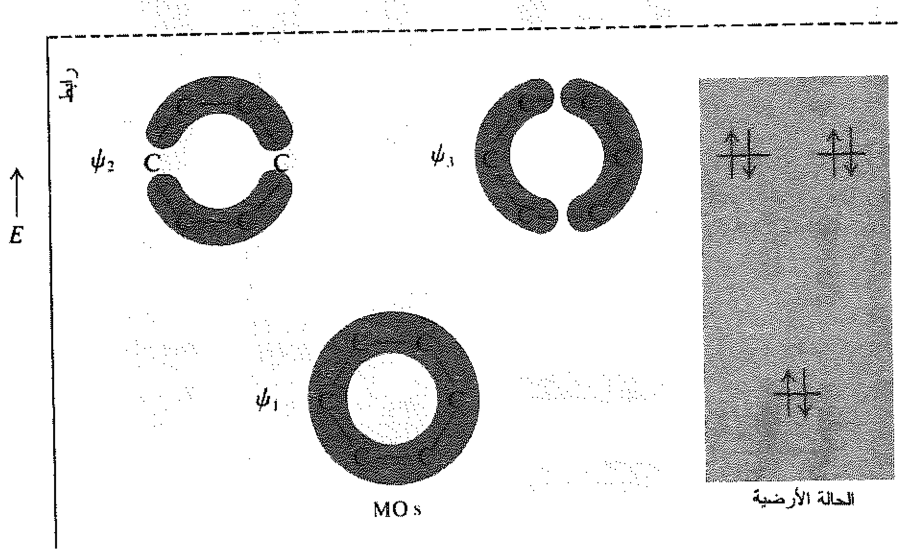
الشكل 7.28 : المنظومة الأللبلية. تشكيل الالكترونات π في الكاتيون والجذر الحر والأنيون

ندرس أخيراً البنزين. يوجد فيه ستة اتحادات لستة من مدارات P المكونة، وبالتالي توجد ستة مدارات جزيئية. نأخذ في حسباننا ثلاثة فقط من هذه الاتحادات، وهي الموافقة للمدارات الجزيئية الثلاثة الأكثر استقراراً، وكلها مدارات رابطة (الشكل 8.28). يحتوي كل منها على شفع من الالكترونات. يحيط المدار الأخفض Ψ_1 بذرات الكربون الست جميعها. أما المدارات Ψ_2 وΨ_3 فشكلهما مختلف ولكنهما متساويا الطاقة، وهما يوفران معاً (كما يفعل Ψ_1) كثافة الكترونية متساوية عند ذرات الكربون الست جميعها.



البنزين: مدارات $LCAO_S$ الثلاثة الأولى

تكون النتيجة النهائية، عندئذ، جزيء على درجة عالية من التناظر بعدم توضع محسوس للالكترونات π. ولكن هذا جزء واحد فقط من القصة. سندرس في الفصل القادم بعمق أكثر ما يجعل من البنزين جزيئاً من نوع متميز.

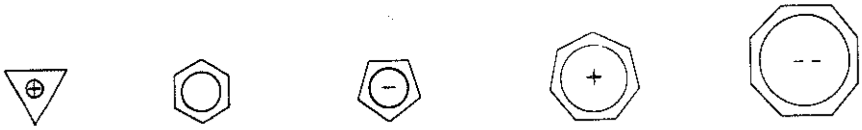


الشكل 8.28. : البنزين. تشكيل الالكترونات π في الحالة الأرضية

6.28 الخاصية العطرية. قاعدة $4n + 2$ لهيوكل

Aromatic character. The hückel $4n + 2$ rule

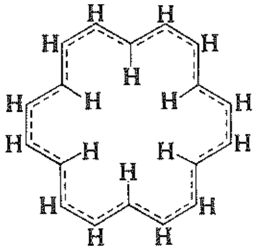
ناقشنا في الفصل 14 بنية المركبات العطرية. يكون الجزيء العطـري منبسـطاً، وتشـكل فيـه الالكترونـات π السـتة سحابتين تقع إحداهما فوق مستوي الجزيء والأخرى تحته. وقد رأينا قبـل قليـل المـدارات الجزيئيـة فـي البنزين التـي تسمح بعدم التوضـع هـذا. إلا أن عـدم التوضـع وحـده لا يكفـي. تدعـى درجـة الاسـتقرارية المميـزة لهـذه المركبـات بالخاصية العطرية، ووفقاً لهذه الخاصية يجب أن يحقق عدد الالكترونات π في المركب قاعدة هيوكل التي تنص علـى أنه يجب على المركب أن يحتوي على ما مجموعه (4n+2) من الالكترونات π.



كلها عطرية

رأينا في الفقرة 10.14 دليلاً على الاستقرار الخاص المرتبط بالأعداد السحرية اثنان وستة وعشرة من الالكترونات π حيث n تساوي صفراً و1 و2 على الترتيب. تصف المسألة 7 (من مسائل نهاية الفصل 17) طيف NMR لمركب حلقـي أوكتا ديكانونـائن cylooctadecanonqene، الـذي يحتـوي علـى ثمانيـة عشـر مـن الالكترونـات π (حيـث n=4). يقـع اثنا عشر بروتوناً خارج الحلقة وتكون منزوعة الحجب وتمتص في منطقـة الحقـل المنخفـض. ولكـن بسـبب الهندسـة

الخاصة بالحلقة المسطحة الضخمة فإن البروتونات الستة التي تقع داخل الحلقة تكون محجوبة وتمتص في منطقة الحقل المرتفع (انظر الشكل 9.17) وطيف هذا المركب غير عادي، ولكنه الطيف الذي يمكن أن نتوقعه إذا كان هذا الجزيء عطرياً.



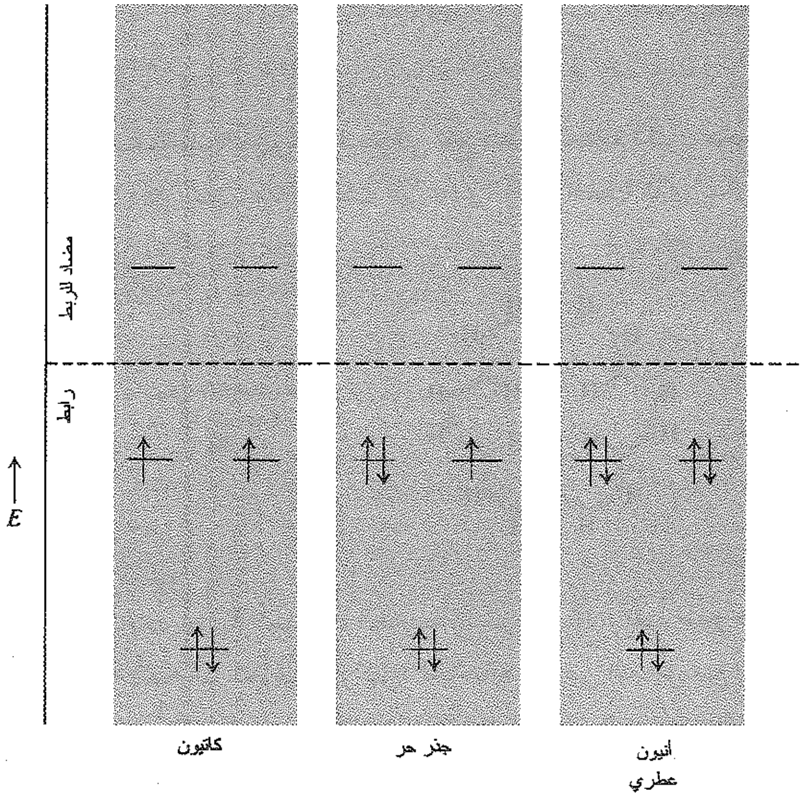
حلقي الأوكتاديكانونائن
18 الكترون π
عطري

كان هيوكل رائداً في مجالات نظرية المدارات الجزيئية (الفقرة 10.14)، فقد طور طريقة LCAO في شكلها المبسط، وقد حققت «طريقة المدارات الجزيئية لهيوكل» نجاحاً هائلاً في التعامل مع الجزيئات العضوية. اقترح هيوكل قاعدته 4n+2 عام 1931. وقد اختبرت هذه القاعدة منذ ذلك الوقت بالعديد من الطرائق ولا يزال العمل بها جارياً، والآن ما هي الأسس النظرية لهذه القاعدة؟

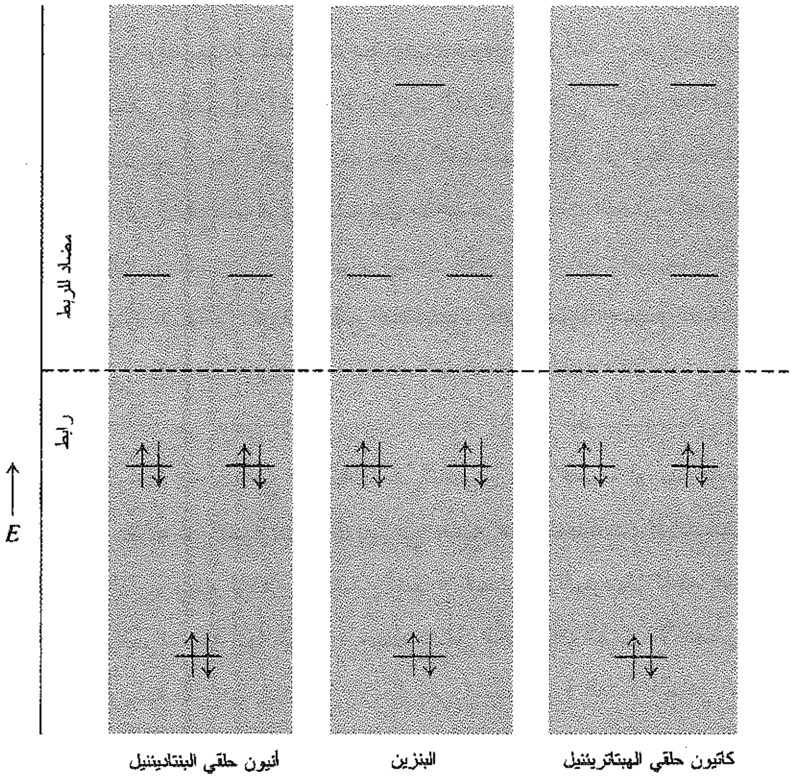
نبدأ بدراسة منظومة حلقي البنتاديئنيل. في هذه المنظومة تملك خمسة من ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 خمسة مدارات P مكونة تؤدي إلى تشكل خمس مدارات جزيئية (الشكل 9.28). يوجد في مستوي الطاقة الأخفض مدار جزيئي وحيد. تظهر المدارات فوقه بمثابة أشفاع متردية degenerate (أي أشفاع من مدارات متساوية الطاقة). يكون شفع المدارات المتردية الأخفض رابطاً، أما أشفاع المدارات المتردية الأعلى فتكون مضادة للربط.

يملك كاتيون حلقي البنتاديئنيل أربعة الكترونات، يشغل اثنان منها المدار الرابط الأخفض، بينما يشغل كل من الألكترونين الباقيين أحد مداري الشفع المداري المتردي الأخفض. يملك الجذر الحر لحلقي البنتاديئنيل الكتروناً إضافياً يملأ به أحد مداري الشفع المداري. أما الأنيون فيملك الكتروناً إضافياً آخر يملأ به المدار الباقي من الشفع المداري. تكون الالكترونات π الستة في أنيون حلقي البنتاديئنيل كافية لملء جميع المدارات الرابطة. إذا كان عدد الالكرونات أقل من ستة تبقى المدارات الرابطة غير ممتلئة، أما إذا كان العدد أكثر من ستة، فإن على الالكترونات أن تذهب إلى المدارات المضادة للربط. تعطي الالكترونات الستة π ارتباطاً أعظمياً، وبالتالي فإنها تعطي استقراراً أعظمياً.

يبين الشكل 10.28 المدارات الجزيئية في الحلقات التي تحتوي على خمسة أو ستة أو سبع من ذرات الكربون ذات التهجين sp^2. نرى النموذج نفسه من المدارات الجزيئية في جميع هذه الحلقات، إذ تتألف هذه المدارات من مدار وحيد عند مستوى الطاقة الأدنى، ويقع فوقه سلسلة من أشفاع المدارات المتردية. تأخذ هذه المدارات ($4n + 2$) من الالكترونات π وتملأ بها مجموعة مداراتها الرابطة، حيث يشغل الكترونان المدار الأخفض، وتشغل أربعة العدد n من أشفاع المدارات المتردية. ويشبه مثل هذا التشكيل الالكتروني تشكيل ذرة الغاز النادر الذي تكون طبقته التكافؤية مكتملة الامتلاء بالالكترونات. يؤدي امتلاء الطبقات المدارية الجزيئية هذه إلى جعل هذه الجزيئات عطرية.



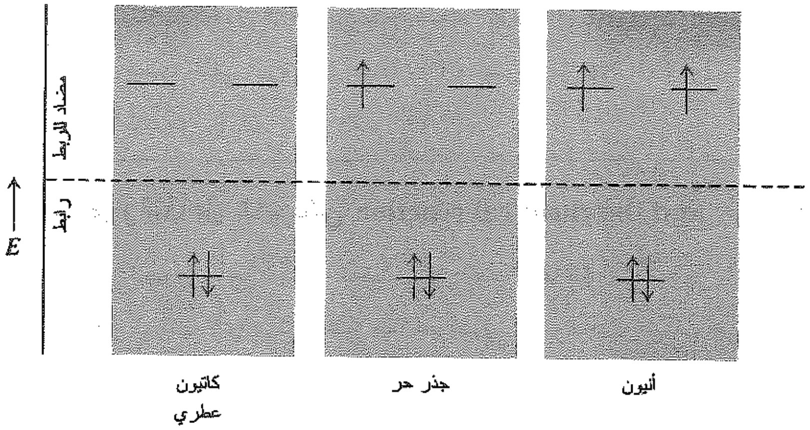
الشكل 9.28 منظومة حلقي البنتادينيل . تشكيل الالكترونات π في الكاتيون والجذر الحر والأنيون



الشكل 10.28 : المركبات العطرية ذات الالكترونات π الستة. تشكيل الالكترونات π في أنيون حلقي البنتادينيل والبنزين وكاتيون حلقي الهبتاترينيل.

نرى في المسألة 6.14 أن كاتيون حلقي البروبنيل مستقر استقراراً غير عادي بأكثر مـن 20 كيلوحريـرة/مـول حتـى من كاتيون الألليل. وعلى العكس من ذلك فإن الجذر الحر لحلقي البروبنيل وأنيونه ليس مستقرين بصـورة غـير عاديـة، إذ يبدو الأنيون، بخاصة، غير مستقر.

يملك الكاتيون عدد هيوكل من الالكترونات π وهو اثنين (حيث n=o)، وهكذا فالكاتيون عطري. تنتج العطرية هنـا أيضاً من امتلاء الطبقة المدارية الجزيئية (الشكل 11.28).

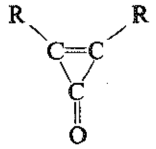


الشكل 11.28 : منظومة حلقي البروبنيل. تشكيل الالكترونات π في الكاتيون والجذر الحر والأنيون

يذهب الالكترونان الثالث والرابع في المنظومة الألليلة (الشكل 11.28) إلى مدار غير رابـط، حيـث تذهـب هنـا إلـى مـدارات مضـادة للربط. ونتيجة لذلك يكون الجذر الحر وأنيون حلقي البروبنيل أقل استقراراً من قرينيهما المفتوحي السلسلة. تشير الحسابات الخاصة بأنيون حلقي البروبنيل الحاوي الكترونين في المدارين المضادين للربط إلى عدم وجود استقرار صاف يعود إلى عـدم التوضـع، أي أن طاقـة الطنيـن تساوي صفراً. وتشير بعض الحسابات إلى أن الجزيء يكون فعلاً أقل استقراراً من الحالة التي لا يوجد فيها ترافق بتاتاً. ولا تكون مثل هـذه الجزيئات الحلقية التي يؤدي عدم التوضع فيها إلى استقرارية غير عطرية فحسب بل مضادة للعطرية antiaromatic.

مسألة 1.28 عندما ينحل 3،4 - ثنائي كلورو - 1،2،3،4 - رباعي متيل حلقي البوتـن في $SbF_5–SO_2$ عنـد الدرجـة ‎-78°س، فـإن المحـلول النـاتج يعطـي ثـلاث قمـم NMR عنـد δ2.07 وδ2.20 وδ2.68 بنسـبة 2:1:1. وبعـد تـرك المحلول فترة من الزمن تختفي هذه القمم ببطء ويحل محلها قمة وحيدة عند δ3.68. ما هو المركـب الـذي ينتـج عنه كل من الطيفين؟ ما هي الأهمية النظرية لهذه المكتشفات؟

مسألة 2.28 (أ) اصطنعت مركبات حلقي البروبنون (I)، ووجد أنها تتصف بخواص غير عادية.



I

R = فنيل أو نظامي البروبيل

تمتاز هذه المركبات بعزوم ثنائيات قطب مرتفعة تصل إلى 5D تقريباً، مقارنة مع عزمي ثنائيا القطب للبنزوفينون أو الأسيتون اللذان يساويان 3D تقريباً. وهذه المركبات ذات أساسية مرتفعة بالنسبة للكيتونات، وتتفاعل مع حمض فوق الكلوريك معطية أملاحاً صيغتها $(R_2C_3OH)^+ClO_4^-$. ما هو العامل الذي يمكن أن يكون مسؤولاً عن هذه الخواص غير العادية؟

(ب) عولج ثنائي فنيل حلقي البروبنون ببروميد فنيل المغنزيوم، ثم أخضع المزيج التفاعي للحلمهة. بحمض فوق الكلوريك. لم يتشكل نتيجة ذلك الكحول الثالثي بل ملح صيغته $[(C_6H_5)_3C_3]^+ClO_4^-$. علل تشكل هذا الملح.

(جـ) يتضمن اصطناع مركبات حلقي البروبنون إضافة CCl_2 المتولد من $Cl_3CCOONa$ إلى الالكينات. بين جميع خطوات الآلية الأكثر احتمالاً لتشكل CCl_2. (انظر الفقرة 17.13).

7.28 التناظر المداري والتفاعل الكيميائي Orbital symmetry and the chemical reaction

يتضمن التفاعل الكيميائي تجاوز حاجز الطاقة. تبحث الجزيئات المتفاعلة أثناء تجاوزها لحاجز الطاقة عن المسار الأبسط أي المسار المنخفض تماشياً لأي صعود أعلى مما هو ضروري، وتبحث كذلك عن الطريق الأعرض تلافياً لأي قيود على ترتيب الذرات.

ومع بدء سير التفاعل يبدأ ظهور تغيرات في الارتباط بين الذرات في المواد المتفاعلة وفي المنتجات. والارتباط عامل يؤدي إلى الاستقرار إذ أنه كلما كان الارتباط أقوى كانت المنظومة، أكثر استقراراً. إذا اتبع التفاعل المسار الأبسط فإنه يسير في الطريق الذي يحافظ على الارتباط الأعظمي أثناء العملية التفاعلية، وينتج الارتباط كما نتصوره من تراكب المدارات. يتطلب التراكب أن تشغل أجزاء المدارات المختلفة الفراغ نفسه، وان يكون لها الطور نفسه.

هذا المنحى في التفكير منطقي تماماً. ولا تزال الفكرة المركزية وهي أن مسار التفاعل يمكن أن يكون محكوماً بالتناظر المداري تشكل إنجازاً ثورياً وتمثل واحدة من أهم الخطوات العملاقة في النظرية الكيميائية.

شارك عدد من العلماء في تطوير هذا التصور مثل ك. فوكي. K. Fukui في اليابان و هـ. سي. لونغت ـ هيغنز H.C.Longuet-Higgine في بريطانيا. وقد أصبح الكيميائيون العضويون أكثر إدراكاً لقوة هذه النظرية عبر سلسلة من المقالات نشرها عام 1965 ر. ب.وودوورد R.B.Woodward ورولاد هوفمان Roald Hoffmann من جامعة هارفرد. (وقد حصل العلماء وودوورد وهوفمان وفوكي نتيجة عملهم هذا على جائزة نوبل).

غالباً ما تتأخر النظرية عن التجربة في الكيمياء العضوية، حيث تتجمع الحقائق أولاً ثم تقترح النظرية لتعليلها. وهذه عملية جديرة وهي قيمة للغاية. ولكن ما يحصل هو العكس بالنسبة للتناظر المداري. تعتمد هذه النظرية على الدراسة الرياضية إلى قبس من عبقرية يرى قابلية تطبيقها على التفاعلات الكيميائية. لقد كانت الحقائق متبعثرة فجاء وودورد وهوفمان فوضعا تنبؤاتهما، التي أخضعت منذ ذلك الوقت للتجربة. كل هذا كان أكثر إقناعاً، لأن هذه التنبؤات كانت من نوع يطلق عليه التنبؤات الخطرة أي الوقائع التي تبدو غير متوقعة على أسس خلافاً للنظرية التي تخضع للاختبار.

لوحظت تأثيرات التناظر الجزيئي في التفاعلات المتناغمة concerted أي التفاعلات التي يحدث فيها كسر أو تشكيل روابط متعددة في وقت واحد. لقد صاغ وودوورد وهوفمان قواعد ووصفا مسارات تفاعلات معنية على أنها مسارات مسموح بها تناظرياً أو ممنوعة تناظرياً. تطبق هذه القواعد فقط على التفاعلات المتناغمة.

وتشير إلى السهولة النسبية التي تحدث بها هذه التفاعلات. التفاعل الممنوع تناظرياً هو ببساطة التفاعل الذي تكون الآلية المتناغمة صعبة جداً، بصورة أنه إذا أجري التفاعل فمن المحتمل أن يحدث ذلك بطريقة مختلفة، أي وفق مسار مختلف وهو المسار المسموح به تناظرياً. أو أنه يجري تدريجياً إن لم تكن هناك آلية متناغمة. لن يكون لدينا في مناقشتنا الموجزة هذه والمسائل المتعلقة بها متسع من المكان لتقديم براهين تشير إلى أن كل تفاعل هو حقاً متناغم. ولكن يجب أن توجد مثل هذه البراهين، وأن جمعها سيكون المهمة الأصعب التي يجب على الباحث أن يقوم بها.

ولا يوجد لدينا هنا متسع من المكان لمعالجة كاملة وحاسمة للتفاعلات المتناغمة والتي تأخذ في الحسبان علاقة التناظر المتبادلة بين جميع المدارات الجزيئية للمنتج.

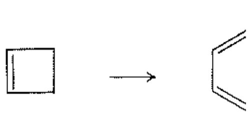
سنركز اهتمامنا على بعض المدارات المفتاحية المحتوية على الالكترونات التكافؤية في الجزيئات. سنجد أنه حتى هذه الطريقة المبسطة ستكون قوية للغاية، فهي على درجة عالية من التخطيط وتعطي في بعض الحالات معلومات لا تستطيع المعالجة الأكثر تفصيلاً إعطاءها.

8.28 التفاعلات الالكتروحلقية Electrocyclic reactions

يستطيع البوليئن polyene (مركب متعدد الرابطة المزدوجة) المترافق تحت تأثير الحرارة أو الضوء القيام بتفاعل البلمرة مشكلاً مركباً حلقياً برابطة أحادية بين ذرات الكربون الطرفية للمنظومة المترافقة الأصلية، وتختفي إحدى الروابط المزدوجة، أما الروابط المزدوجة الباقية فتنزاح عن مواضعها. تعطي 1،3،5– الهكساتريئنات، مثلاً، 1،3–حلقي الهكساديئنات:

1،3،5–الهكساتريئن   1،3–حلقي الهكسادينن

يمكن للعملية المعاكسة أن تحدث أيضاً، إذ تنكسر رابطة أحادية في المركب الحلقي معطية بوليئناً مفتوح السلسلة.

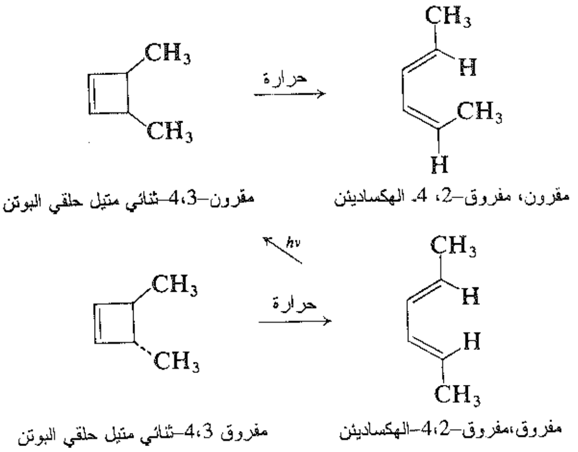


حلقي البوتن   1،3–البوتادينن

تدعى مثل هذا التحويلات البينية بالتفاعلات الالكتروحلقية. تعد الكيمياء الفراغية للتفاعلات الالكتروحلقية ذات أهمية رئيسة بالنسبة لنا. علينا لملاحظة ذلك دراسة جزيئات مستبدلة ملائمة.

ندرس بداية التحول البيني لـ 3،4–ثنائي متيل حلقي البوتن و2،4–الهكساديئن (الشكل 12.28). يوجد حلقي البوتن على هيئة مماكبين مقرون ومفروق، أما الهكساديئن فيوجد على هيئة مماكبات ثلاثة: مقرون،مقرون–

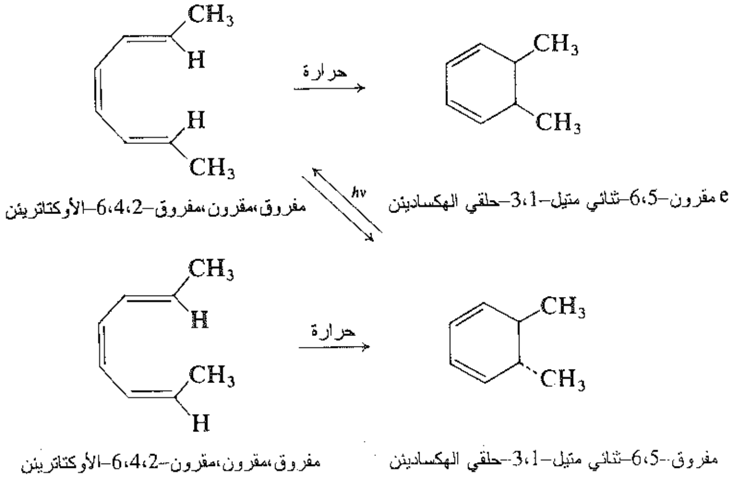
ومقرون،مفروق- ومفروق،مفروق-. يمكننا أن نرى أن مقرون-حلقي البوتن يعطي واحداً فقط من الديئنـات المتماكبـة الثلاثة، ومفروق - حلقي البوتن يعطي مماكباً مختلفاً.



الشكل 12.28 : التحولات البينية لـ 3،4-ثنائي متيل حلقي البوتنات و 2،4-هكسا الديئنات

ويكون التفاعل بذلك انتقائياً فراغياً stereoselective بالكامل، ونوعياً فراغياً stereospecific بالكـامل. وإضافـة إلـى ذلك يعطي التحلق الكيميائي الضوئي مفروق، مفروق - الديئن حلقي بوتن مختلفاً عن حلقي البوتـن الـذي تشـكل منـه الديئن نتيجة الفتح الحراري للحلقة (المعزز حرارياً) (انظر الشكل 12.28).

لوحظ أن التحولات البينية لثنائي متيل حلقي الهكساديئنات الموافقة و2، 4، 6 - أوكتا الترينات هـي أيضـاً انتقائيـة فراغياً ونوعية فراغياً (الشكل 13.28). وهنا تكون التفاعلات الحرارية والكيميائية الضوئيـة مختلفـة أيضـاً فـي كيميائهـا الفراغية. فلو تفحصنا البنى بدقة فسنجد شيئاً ما غير ذلك، إذ سنجد أن الكيمياء الفراغيـة للتحويـلات البينيـة (تريئـن - حلقي الهكساديئن) معاكسة للتحويلات البينية (دئين - حلقي البوتن) تلك.



الشكل 13.28 : التحولات البينية لـ 2،4،6-الأوكتاتريئنات و5،6-ثنائي متيل-1،3-حلقي الهكساديئنات

تصبح زمرتا المتيل المقرونتان في حلقي البوتن، مثلاً، في التفاعلات الحرارية مقرونة ومفروقة في الديئن، أما زمرتا المتيل المقرونتان في حلقي الهكساديئن فهما في وضع مفروق ومفروق في التريئن ذي الصلة.

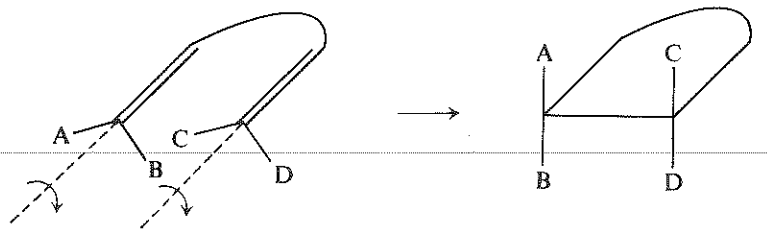
وهكذا تكون التفاعلات الالكتروحلقية انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً بصورة كاملة. تتوقف الكيمياء الفراغية الصحيحة على شيئين: (أ) عدد الروابط المزدوجة في البوليئن، و(ب) هل التفاعل حراري أم ضوئي. وهذا أحد الانتصارات التي حققتها طريقة التناظر الجزيئي التي يمكنها تعليل جميع هذه الحقائق. حقاً أن معظم الأمثلة المعروفة في أيامنا هذه كان قد تنبأ بها وودوورد وهوفمان قبل أن تصبح الحقائق معروفة.

من السهل تفحص هذه التحولات البينية من وجهة نظر التحلق. وجد أن ما يطبق على هذا التفاعل، استناداً إلى مبدأ العكوسية الميكروسكوبية، يطبق بصورة مكافئة تماماً على العملية العكوسة وهي فتح الحلقة. يشكل الكترونان π من الكترونات البوليئن في تفاعل التحلق رابطة σ جديدة لحلقي الألكن. ولكن أي الكترونين يقومان بذلك؟ نركز انتباهنا على أعلى مدار جزيئي مأهول في الإيتيلين. (HOMO) highest occupied molecular orbital.

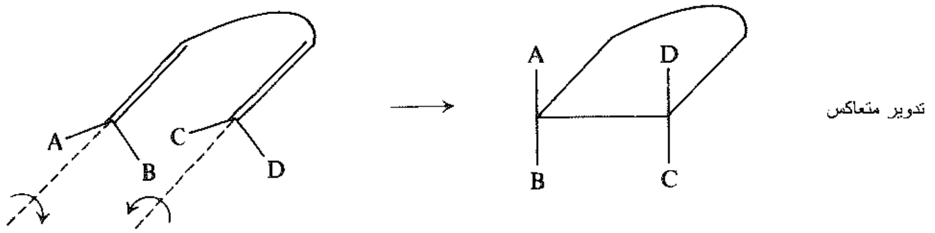
تكون الالكترونات في هذا المدار هي الالكترونات التكافؤية في الجزيء أي الالكترونات التي تكون أقلها تعلقاً بالجزيء، ويكون من السهل نزعها أثناء التفاعل.

دعنا نبدأ بدراسة التحلق الحراري للبوتاديئن المستبدل RCH=CH–CH=CHR. كنا قد رأينا سابقاً (الشكل 6.28) أن أعلى مدار جزيئي مأهول في الديئن المترافق هو Ψ_2. الالكترونات في هذا المدار هي التي ستشكل الرابطة التي تقوم بإغلاق الحلقة. يتطلب تشكل الرابطة تراكباً، هو في هذه الحالة تراكب الانتفاخين الموجودين على C–1 وC–4 في الديئن، وهما الكربونان الجبهيان في الشكل 14.28.

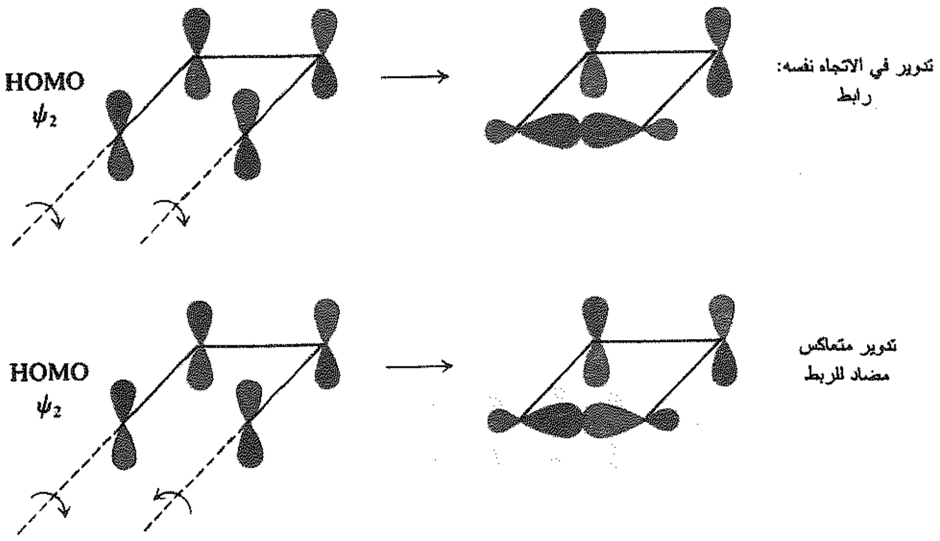
نرى أنه لتقريب هذه الانتفاخات إلى مواضع ملائمة للتراكب يجب أن يكون هناك تدوير حول الرابطتين C(2)-C(1) و C(4)-C(3). يمكن لهذا التدوير أن يحدث بطريقتين مختلفتين. فإما أن يكون التدوير في الاتجاه نفسه Conrotatory حيث يجري تدوير الروابط في اتجاه واحد،



أو أن يكون التدوير متعاكس disrotatory، حيث يجري تدوير الروابط في اتجاهين متعاكسين.



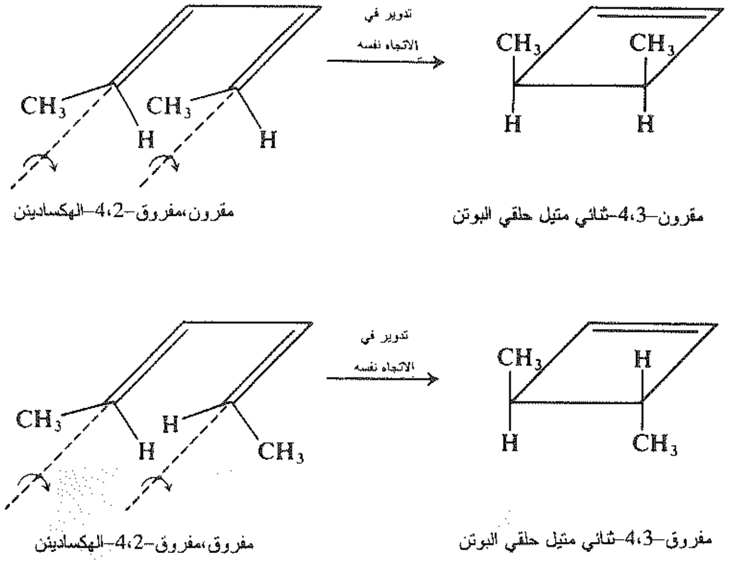
وفي هذه الحالة يرينا الشكل 14.28 أن حركة التدوير المتوافق تقرب الانتفاخين متوافقـي الطور فيحـدث التـراكب وتتشكل الرابطة. كما يرينا الشكل من جهة أخرى أن حركة التدويـر المتعـاكس تقـرب الانتفـاخين متعاكسـي الطـور، فيكون التآثر هنا مضاد لربط وتدافع.



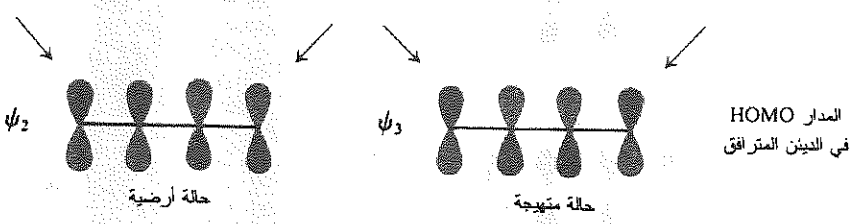
الشكل 14.28 : التحلق الحراري لـ 3،1-البوتاديئن إلى حلقي البوتن. يؤدي التدوير في الاتجاه نفسه إلى الربط. يقود التدوير المتعاكس إلى الربط المضاد.

يبين الشكل 15.28 أن التدوير في الاتجاه نفسه يؤدي إلى الكيمياء الفراغية الملاحظة فعلاً.

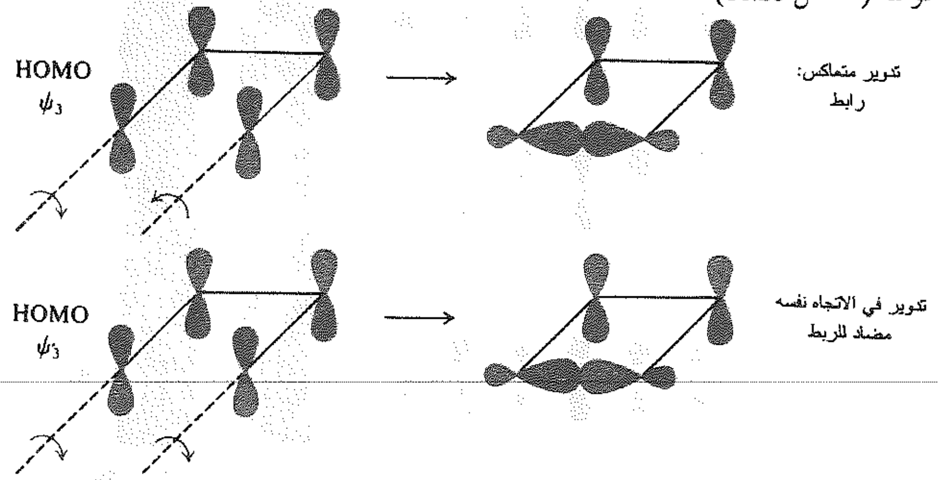
كيف نعلل الكيمياء الفراغية المعاكسة في التفاعل الكيميائي الضوئي؟ يتحول البوتاديئن عنـد امتصاصه للضـوء إلـى الحالة المتهيجة كما هو ظاهر في الشكل 6.28 الذي يبدو فيه الكترون واحد من Ψ_2 وقد ارتفع إلـى Ψ_3. والآن يصبـح أعلى مدار مأهول Ψ_3 ويشغله الالكترون، الذي هو موضع اهتمامنا. ولكن يكون التناظر النسبي في Ψ_3 للكربونيـن فـي الطرفيين معاكساً لما هو في Ψ_2.



الشكل 15.28 : التحلق الحراري للبوتادينات المستبدلة.
تشير الكيمياء الفراغية الملاحظة إلى التدوير في الاتجاه نفسه

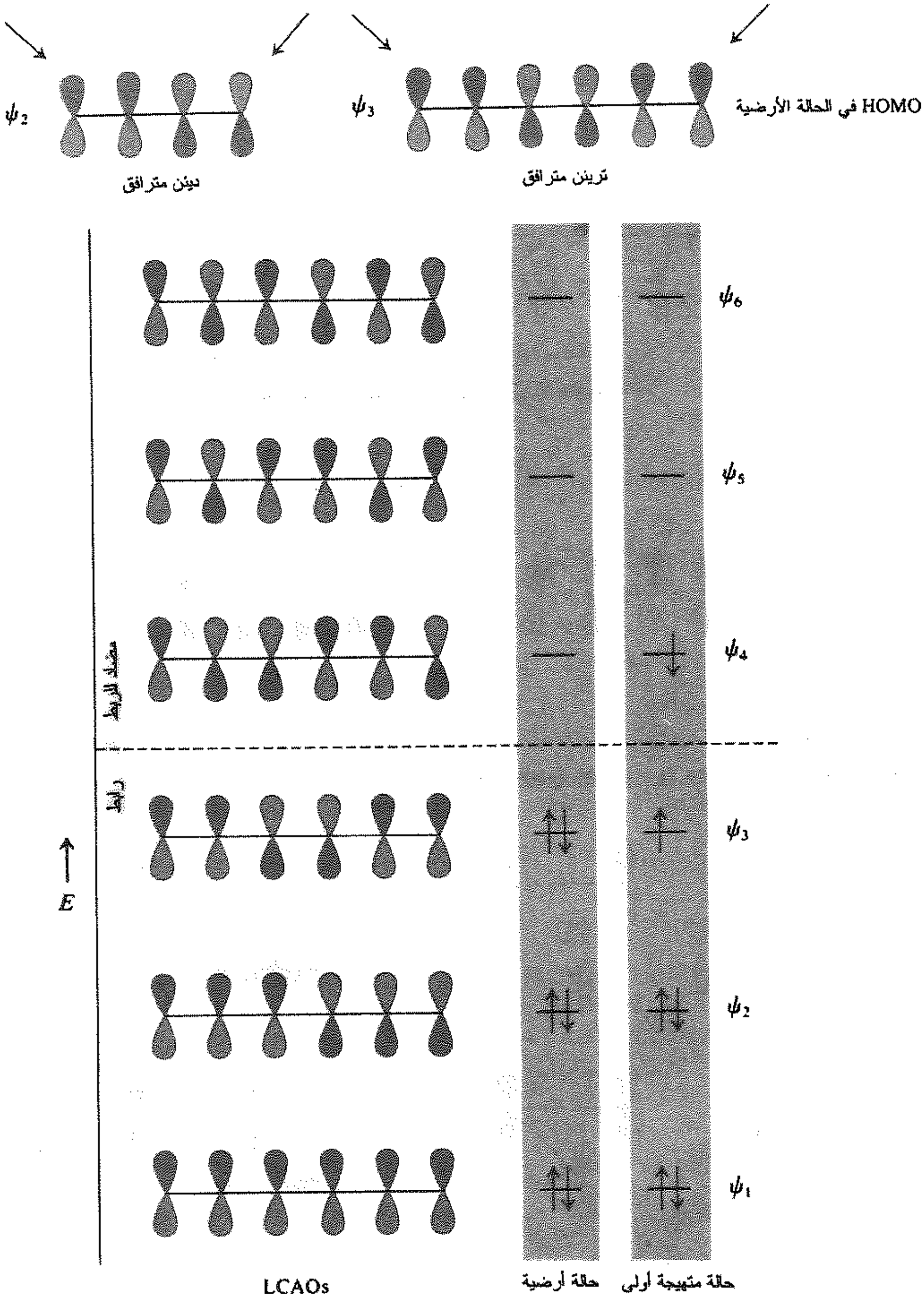


والآن تقوم حركة التدوير في الاتجاه نفسه بتقريب الانتفاخين المتشابهي الطور إلى بعضهما، وتكون الكيمياء الفراغية عكوسة (الشكل 16.28).



الشكل 16.28 : التحلق الكيميائي الضوئي لـ 1،3-البوتادين إلى حلقي البوتن. يؤدي التدوير المتعاكس إلى الربط. يؤدي التدوير في الاتجاه نفسه إلى الربط المضاد

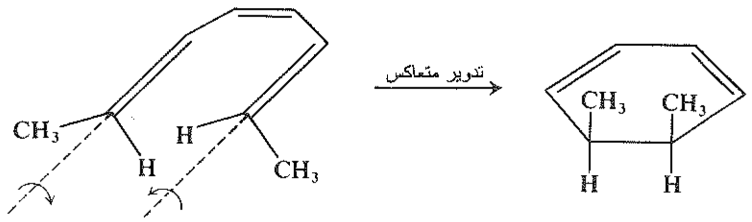
ندرس بعد ذلك التحلق الحراري للهكساتريئن الثنائي الاستبدال RCH=CH–CH=CH–CH=CH–R الذي يظهر تشكيله الالكتروني في الشكل 17.28. يكون المدار HOMO في الحالة الأرضية للهكساتريئن (Ψ_3 في الشكل 6.28)، فإننا نرى أن التناظر حول الالكترونات الطرفية يكون متعاكساً في الحالتين. يقود التدوير المتعاكس في الحالة الأرضية للهكساتريئن إلى الربط. ويظهر الشكل 18.28، كيف يؤدي هذا الربط إلى الكيمياء الفراغية الملاحظة.



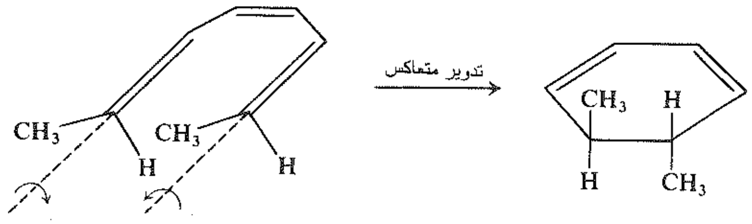
الشكل 17.28 : 1،3،5–الهكساتريئن. تشكيل الالكترونات π في الحالة الأرضية والحالة المتهيجة الأولى

يكون Ψ_4 في الحالة المتهيجة للهكساترين هو المدار HOMO، ونرى مرة أخرى انقلاباً في التناظر، وهنا يكون التدوير في الاتجاه نفسه هو العملية المفضلة.

ما نراه هنا جزء من نموذج نظامي وضع نتيجة لدراسات وفق ميكانيك الكم (الجدول 1.28). يبين الجدول أنه مع ازدياد عدد أشفاع الالكترونات π في البوليئن يتغير التناظر النسبي حول الكربونين الطرفيين في HOMO بصورة منتظمة. إضافة إلى ذلك يكون التناظر في HOMO للحالة المتهيجة الأولى دوماً معاكساً للتناظر في الحالة الأرضية.



مفروق،مقرون،مفروق-2،4،6-الأوكتاترين   5،6-مقرون-ثنائي متيل-1،3-حلقي الهكسادين



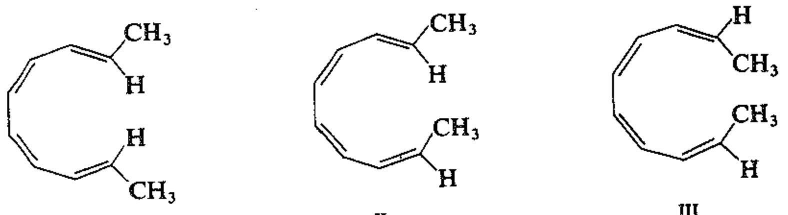
مفروق،مقرون،مقرون-2،4،6-الأوكتاترين   5،6-مفروق-ثنائي متيل-1،3-حلقي الهكسادين

الشكل 18.28 : التحلق الحراري للهكساترين المستبدل. تشير الكيمياء الفراغية الملاحظة إلى تدوير متعاكس

الجدول 1.28 : قواعد وودوورد - هوفمان في التفاعلات الالكتروحلقية

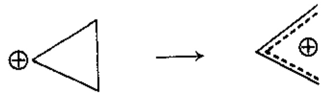
عدد الالكترونات π	التفاعل	الحركة
$n4$	حراري	تدوير في الاتجاه نفسه
$n4$	كيميائي ضوئي	تدوير متعاكس
$2+n4$	حراري	تدوير متعاكس
$2+n4$	كيميائي ضوئي	تدوير في الاتجاه نفسه

مسألة 3.28 وجد أن إغلاق الحلقة الحراري للمماكبات الفراغية الثلاثة لـ 2،4،6،8 – ديكاترائنـات (I وII وIII) يتوافق مع قواعد وودوورد ـ هوفمان. يعطي اثنـان من هـذه المماكبـات الفراغيـة ثنـائي متيـل حلقـي أوكتـاتريئن مختلف. (أ) أي من الديكاترائنـات يعطي كـل مـن حلقـي الأوكتاتريئنـات. (ب) تنبأ عـن منتـج إغـلاق الحلقـة الكيميائي الضوئي لكل منها.



I　　　　II　　　　III

مسألة 4.28 يعد تحول كاتيونات حلقي البروبيل الملاحظ إلى كاتيونات الألليل مثالاً على التفاعل الالكتروحلقي.



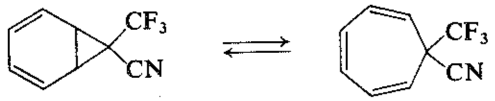
كاتيون حلقي البروبيل　　　　كاتيون الألليل

(أ) ما هو HOMO لكاتيون الألليل؟ ما هو عدد الالكترونات π التي يملكها؟ (ب) مع أي بنـد مـن الجـدول 1.28 يتوافق هذا التفاعل؟ هل تتوقع تدويراً في الاتجاه نفسه أم تدويراً متعاكساً؟ (جـ) ما هو التنبؤ الذي يمكنك اقتراحـه حول التحول البيني لأنيوني الألليل وحلقي البروبيل؟ (د) وحول التحول البيني لكاتيوني البنتاديئنيل وحلقي البنتيل؟

كاتيون البنتاديئنيل　　　　كاتيون حلقي البنتيل

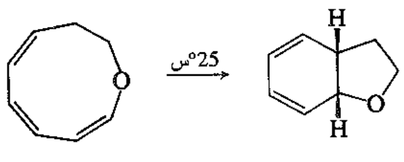
مسألة 5.28 يتضمن كل من التفاعلات الآتية خطوة واحدة أو أكثر التي تجري في التوافـق مـع قواعـد وودوورد ـ هوفمان. بين ماذا يحدث بالضبط في كل حالة.

(أ)

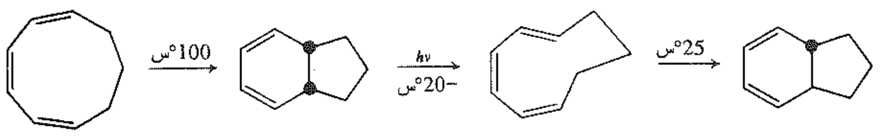


7–سيانو–7–ثلاثي فلورو متيل النور الكارادين　　　　7–سيانو–7–ثلاثي فلورو متيل التروبيليدين

(ب)

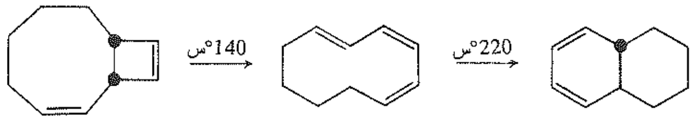


(جـ)



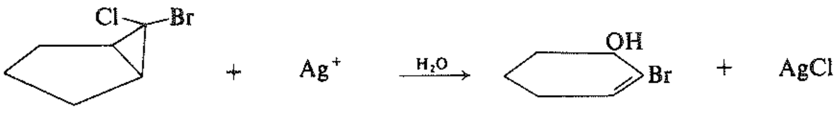
مفروق،مقرون،مقرون–حلقي النونا–1،3،5–ترايين | مقرون–ثنائي حلقي [0,3,4]– النونا–2،4–دايين | مقرون،مقرون،مفروق حلقي النونا–1،3،5–ترايين | مفروق–ثنائي حلقي [0,3,4] النونا–2،4–دايين

(د)



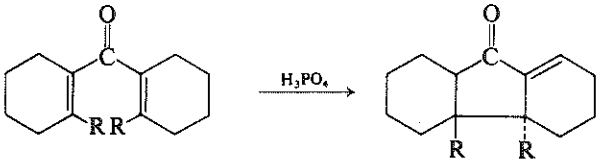
مقرون–ثنائي حلقي [0,2,6] الديكا–2،9–دايين | مفروق،مقرون،مقرون–حلقي الديكا–1،3،5–ترايين | مفروق–ثنائي حلقي [0,4,4]– الديكا–2،4–الدايين

(هـ)

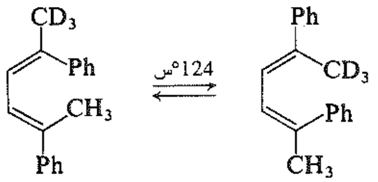


داخلي–2–كلورو–خارجي–2–برومو– ثنائي حلقي [0,1,3] الهكسان | 2–برومو–2–حلقي الهكسانول

(و)

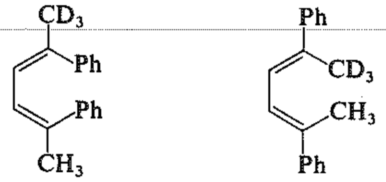


مسألة 6.28 تتحول المماكبات الفراغية IV وV فيما بينها بسهولة بالتسخين. وبعد 51يوماً لوحظ عند درجة الحرارة 124°س وجود المماكبين الفراغيين IV وV فقط، علماً بأنه حدث أثناء هذه الفترة 2.6×10^{6} تحول بيني.



IV V

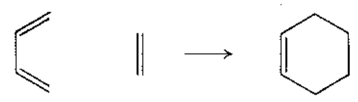
وقد لوحظ أيضاً أنه لا وجود لمماكبيهما الفراغيين VI وVII. اقترح آلية للتحول البيني يمكنها تعليل هذه الانتقائية الفراغية المحسوسة.



VI VII

9.28 تفاعلات الإضافة الحلقية Cycloaddition reactions

صادفنا في الفقرة 8.27 تفاعل ديلز ـ ألدر Diels-Alder، الـذي يتفـاعل فيـه الديئـن المـترافق مـع الألكـن المسـتبدل (الدئينوفيل) معطياً حلقي الهكسن.

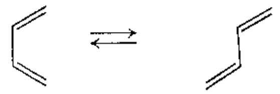


هذا مثال على الإضافة الحلقية وهي تفاعل يتحد فيه جزيئان غير مشبعين مشكلين مركباً حلقياً، مستعملين في ذلـك الكترونات π لتشكيل رابطتين جديدتين من نوع σ. يوصف تفاعل ديلز ـ ألدر بأنه إضافة حلقيـة [2+4]، لأنـه يتضمـن منظومة من أربعة الكترونات π ومنظومة من الكترونين π.

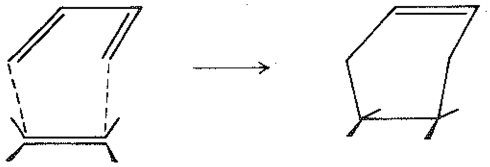
يحدث التفاعل بسهولة كبيرة جداً، ويكون غالباً تلقائياً، ويتطلب غالباً استعمال تسخين معتدل.

تتطلب الكيمياء الفراغية لتفاعل ديلز ـ ألدر عدة شروط:

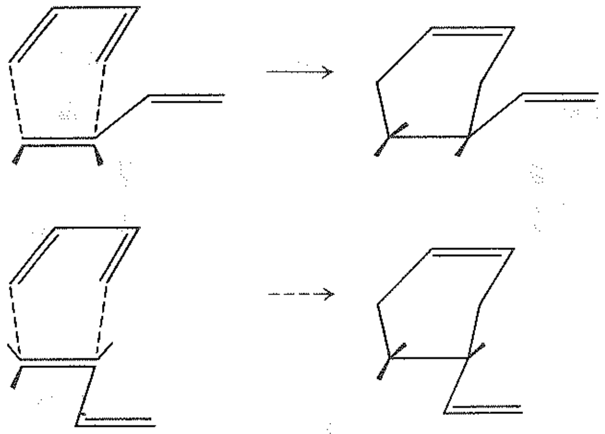
(أ) يجب أن نسلم أولاً أنه يجب أن يكون للديئن تشكيل (*S* ـ مقرون)، مما يسمح لنهـايتي المنظومـة المترافقـة أن تصل لكربوني الرابطة المزدوجة في الديئنوفيل.



(ب) من الواضح، بعد ذلك، أن إضافة الألكن (الديئنوفيل) يجب أن تكون مناضدة (syn)، وتشـكل هـذه الانتقائيـة الفراغية جزءً من البرهان على أن تفاعل ديلز ـ ألدر هو، حقـاً، تفـاعل متنـاغم concerted، أي أن الرابطتيـن الجديدتيـن كلتيهما تتشكلان في الحالة الانتقالية نفسها (المسألة 9 من مسائل نهاية الفصل 27).



(جـ) وأخيراً، تجري الإضافة بشكل محسوس وفق ديلز ـ ألدر داخلية endo أكثر منهـا خارجيـة exo. ويعنـي هذا أن أي زمر غير مشبعة في الديئنوفيل (الزمرة –CO–O–CO– في أنهيدريد المالئيك مثلاً) تتوضـع قريبـاً مـن الرابطـة المزدوجة المتنامية في الديئن (الشكل 19.28). يجب أن يكون الديئن، بالطبع، مستبدلاً بصورة ملائمة من أجل الإضافة الداخلية endo.

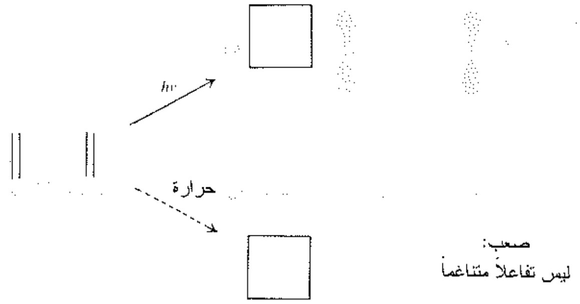


الشكل 19.28 : الكيمياء الفراغية لتفاعل ديلز - ألدر، موضحة من أجل التفاعل بين مولين من 1،3 - البوتاديئن.

والآن هل توجد تفاعلات إضافة حلقية [2+2]؟ وهل يمكن لجزيئين من الإيتيلين أن يتحدا ليشكلا حلقي البوتان؟ الجواب هو نعم، ولكن لا يحدث هذا بسهولة في شروط حرارية. يمكن أن تحدث الإضافة الحلقية في شروط قاسية، ولكن بشكل مرحلي - عبر جذور ثنائية - وليس وفق نمط متناغم. ومن ناحية أخرى فإن تفاعلات الإضافة الحلقية [2+2] الكيمياء الضوئية شائعة جداً. (وكثير منها متناغم على الرغم من أن بعضاً منها تدريجي).

لوحظ من تفاعلات الإضافة الحلقية [2+4] الحرارية أنها سهلة، أما (2+2) فتكون التفاعلات الحرارية صعبة، في حين تجري التفاعلات الكيميائية الضوئية بسهولة. كيف تعلل هذه التباينات؟

تتشكل رابطتان جديدتان σ في الإضافة الحلقية باستعمال الكترونات π للمواد المتفاعلة. يحدث التفاعل المتناغم من تراكب مدارات أحد الجزيئين مع مدارات الجزيء الآخر.

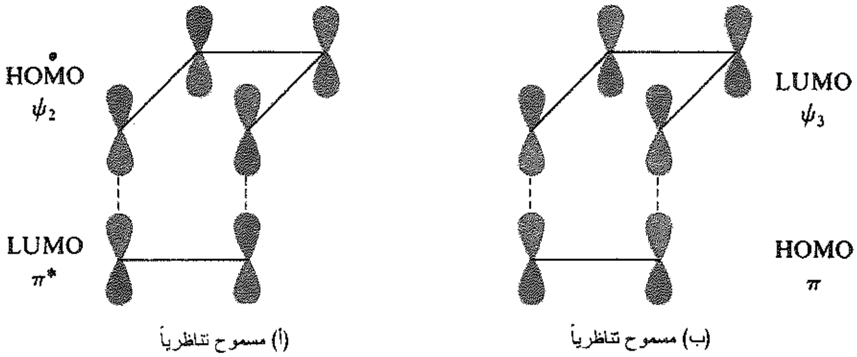


نركز اهتمامنا على الالكترونات في HOMO. كما فعلنا سابقاً ولكن أي مدار يتراكب مع HOMO؟ إنه يلتقط المدار الذي تستطيع الكتروناته أن تتدفق إليه وهو هنا مدار غير مأهول. وهو يلتقط من بين المدارات غير المأهولة أكثرها استقراراً وهو هنا أخفض مدار جزيئي غير مأهول LUMO: (lowest unoccupied moleculear orbital).

يتحقق الاستقرار في الحالة الانتقالية لتفاعل الإضافة الحلقية بصورة رئيسة من التراكب بين HOMO من أحد المتفاعلات وLUMO من المتفاعل الآخر.

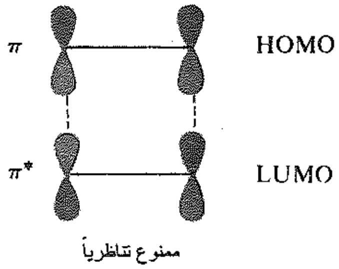
لنتفحص على هذا الأساس الإضافة الحلقية (2+4) لـ 1، 3 - البوتاديئن والإيتيلين، وهو المثال الأبسط على تفاعل ديلز - ألدر. لقد أعطيت التشاكيل الالكترونية لهذه المركبات (وللديئنات والألكنات عموماً) في الشكل 5.28

والشكل 6.28. يوجد اتحادان أولهما تراكب HOMO من البوتـاديئن (Ψ_2) مـع LUMO مـن الإيتيليـن (π^*)، وثانيهمـا تراكب HOMO من الإيتيلين (π) مع LUMO من البوتاديئن (Ψ_3). يبين الشكل 20.28 أنه في كل حالة يقرب التراكب الانتفاخات المتماثلة الطور. يجري تدفق الالكترونات من HOMO إلى LUMO فيحدث الارتباط.



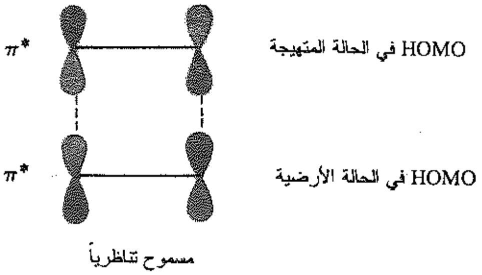
الشكل 20.28 : إضافة حلقية [4+2] حرارية مسموح بها تناظرياً: 1،3-البوتاديئن والإيتيلين. (أ) تراكب HOMO من 1،3-البوتاديئن وLUMO من الإيتيلين، (ب) تراكب HOMO من الإيتيلين وLUMO من 1،3-البوتاديئن.

ندرس الآن تفاعل تحلق [2+2] حراري وهو ديمرة الإيتيلين. يتضمن تفاعل الديمرة هـذا تراكـب HOMO (π) مـن أحد الجزيئين مـع LUMO (π^*) مـن الجـزيء الآخـر. غـير أن π وπ^* مـن تنـاظر متعـاكس، ويبيـن الشـكل 21.28 أن الانتفاخات المعاكسة الطور يقترب أحدها من الآخر. ويكون التآثر مضاد للربط ومتدافع، بحيـث لا يحـدث فـي هـذه الحالة تفاعل متناغم.



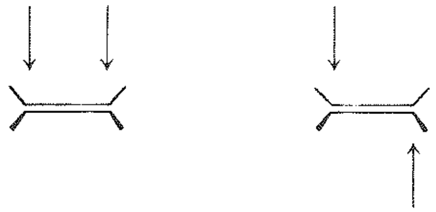
الشكل 21.28 إضافة حلقية [2+2] حرارية ممنوعة تناظرياً: جزيئان من الإيتلين. التآثر يكون مضاد للربط.

تكون الإضافة الحلقية [2+2] الكيميائية الضوئية مسموح بها تناظرياً. نـرى فـي الشـكل 22.28 تراكبـاً لـ HOMO (π^*) من جزيء متهيج مع LUMO (π^* أيضاً) من جزيء في الحالة الأرضية.



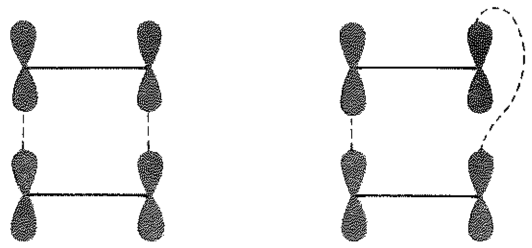
الشكل 22.28 : إضافة حلقية [2+2] كيميائية ضوئية مسموح بها تناظرياً: جزيئان من الإيتيلين أحدهما متهيج والثاني في الحالة الأرضية. التآثر يكون رابطاً.

إذا تشكلت رابطتان من مكون (أو كسرتا) من الجانب نفسه في تفاعل متناغم من هذا النوع، دعيت هذه العملية بمناضدة الجانب suprafacial أما إذا تشكلت الرابطتان (أو كسرتا) من جانبين متعاكسين دعيت العملية بمضادة الجانب antarafacial.



تشبه هاتان العبارتان العبارتين مناضد syn ومضاد anti ولكن يوجد بينها الاختلاف التالي: تصف العبارتان مناضد ومضاد الكيمياء الفراغية الكلية للتفاعل. فقد رأينا أن الإضافة المضادة anti، مثلاً، تمثل المحصلة النهائية لآلية ثنائية الخطوة. وعلى العكس من ذلك تشير العبارتان مناضدة الجانب suprafacial ومضادة الجانب antarafacial إلى عمليتين فعليتين هما صنع الرابطتين أو كسرهما بصورة متوافقة على الجانب نفسه من المكون أو من جانبين متعاكسين.

افترضنا، حتى الآن، في مناقشتنا للإضافة الحلقية أن التفاعل مناضد الجانب بالنسبة للمكونين كليهما. تبين الكيمياء الفراغية لتفاعلات الإضافية الحلقية [4+2] أن الأمر هو كذلك فعلاً. وإذا ما نظرنا إلى الموضوع من وجهة التناظر المداري فإنه يمكن للإضافة الحلقية [2+2] الحرارية أن تحدث عندما تكون مناضدة الجانب بالنسبة إلى أحد المكونين ومضادة الجانب بالنسبة للمكون الآخر (الشكل 23.28).



الشكل 23.28 : الإضافة الحلقية [2+2]. المناضدة، المناضدة: ممكنة هندسياً ولكنها ممنوعة ـ تناظرياً. المناضدة، المضادة: مسموحة ـ تناظرياً ولكنها صعبة هندسياً.

تكون مثل هذه العملية المناضدة، المضادة، بالتأكيد، مستحيلة هنا على أسس هندسية، ولكن إذا كانت الحلقة التي ستتشكل كبيرة كبراً كافياً فإن العمليتين المناضدة، المناضدة والمناضدة، المضادة تصبحان ممكنتين هندسياً، وفي هذه الحالة لا يبين التناظر الجزيئي أي من تفاعلي الإضافة الحلقية يحدث، بل يبين أيضاً كيف يحدث (الجدول 2.28).

الجدول 2.28 : قواعد وودوورد ـ هوفمان للإضافة الحلقية [$i+j$]

$i+j$	حراري	كيميائي ضوئي
$n4$	مناضد ـ مضاد	مناضد ـ مناضد
	مضاد ـ مناضد	مضاد ـ مضاد
$2+n4$	مناضد ـ مناضد	مناضد ـ مضاد
	مضاد ـ مضاد	مضاد ـ مناضد

الإضافة الحلقية عكوسة. فتفاعلات فتح الحلقة (مثل تفاعل ديلز ـ ألدر الرجوعي retro) تتبع قواعد التناظر نفسها التي تتبعها تفاعلات الإضافة الحلقية، لأن تفاعلات الإضافة الحلقية وفتح الحلقة تجري عبر الحالات الانتقالية نفسها.

مسألة 7.28 أعط الصيغ البنيوية للمنتجات المتوقعة من كل من التفاعلات الآتية. بين لماذا تتوقع تشكل منتجات معينة.

(أ) مفروق، مفروق ـ 2،4 ـ الهكساديئن + الإيتيلين.

(ب) مفروق ـ 1،3 ـ البنتاديئن + أنهيدريد المالئيك

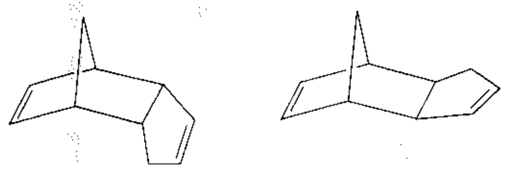
(جـ) مفروق،مفروق–1،4–ثنائي فنيل–1،3–البوتاديئن + أنهيدريد المالئيك

(د) مقرون–2–البوتن $\xrightarrow{h\nu}$ A + B

(هـ) مفروق–2–البوتن $\xrightarrow{h\nu}$ A + B

(ز) مقرون–2–البوتن + مفروق–2–البوتن $\xrightarrow{h\nu}$ A + B + C + D

مسألة 8.28 يشكل حلقي البنتاديئن عند تركه فترة من الزمن تلقائياً ثنائي حلقي البنتاديئن (I)، الذي يستطيع حلقي البنتاديئن أن يتولد منه جديد بتسخينه تحت عمود التجزئة.



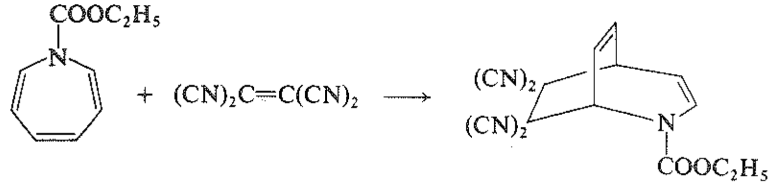
I ثنائي حلقي البنتاديئن

II

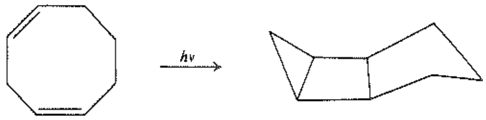
(أ) ما هو التفاعل الذي يحدث في تشكيل ثنائي حلقي البنتاديئن؟ ما هو التفاعل الذي يحدث في إعادة توليد حلقي البنتاديئن؟ (ب) ما هي الأسس التي يمكنك استناداً إليها التنبؤ بأن ثنائي حلقي البنتاديئن يمثل بالصيغة I أكثر مما يمثل بالصيغة II؟

مسألة 9.28 يعتقد أن كلاً من التفاعلات الآتية متناغماً. بين نوع التفاعل الذي يحدث في كل حالة. وبين ما هي الأهمية التي تحملها نظرية التناظر الجزيئي.

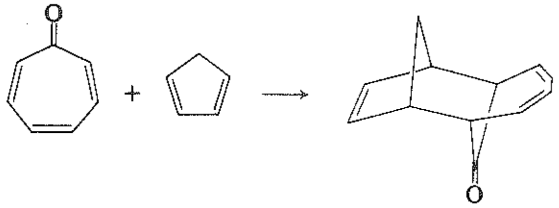
(أ)



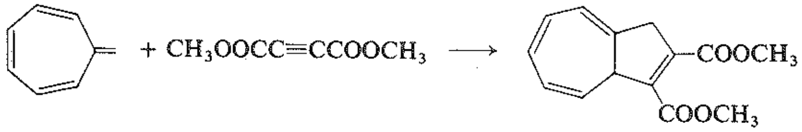
(ب)



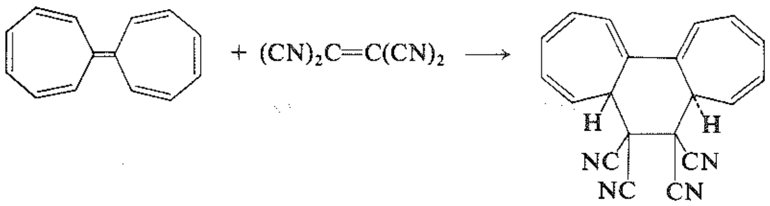
(جـ)



(د)



(هـ)

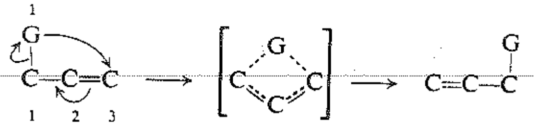


10.28 التفاعلات السيغماتروبية Sigmatropic reactions

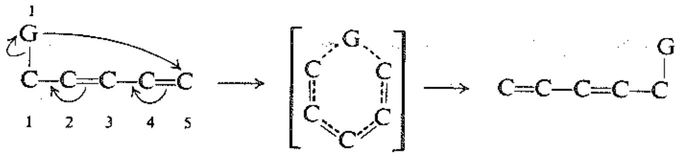
يدعى التفاعل المتناغم من النمط، الذي تهاجر فيه الزمرة مع رابطتها σ عبر الهيكل π لألكن أو بوليئن بالتفاعل السيغماتروبي Sigmatropic reaction.

$$G{-}C{-}(C{=}C)_n \longrightarrow (C{=}C)_n{-}C{-}G$$

ترافق الهجرة بانزياح الروابط π كما يظهر في المثال الآتي:

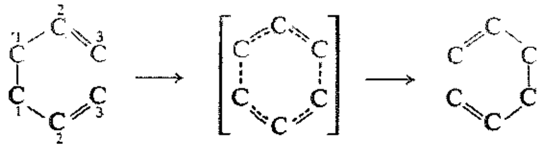


تفاعل سيغماتروبي [3,1]



تفاعل سيغماتروبي [5,1]

تشير الأرقام "3" و "5" في[3،1] و [5،1] إلى رقم الكربون الذي تهاجر إليه الزمرة G (نهاية الهجرة). لا يشير الرقم "1" إلى مصدر الهجرة إنما يحدد أن الارتباط في كل من المتفاعل والمنتج يكون إلى الذرة (رقم 1) في الزمرة المهاجرة. تعد إعادة ترتيب كوب cope للهكسا - 5،1 - ديئن، مثلاً، تفاعل سيغماتروبي [3،3] الذي يكون فيه تغيير لموضع الارتباط في هيكل G و π، حيث تكون الزمرة G نفسها هيكل π.



5،1-الهكسادين

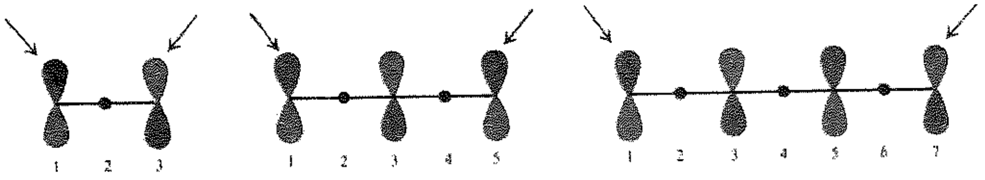
تفاعل سيغماتروبي [3,3]

ترتبط الزمرة المهاجرة في الحالة الانتقالية للتفاعل السيغماتروبي إلى كل من مصدر الهجرة وموضع نهايتها. وهذه هي طبيعة الحالة الانتقالية التي سنهتم بدراستها. وجدنا عندما درسنا، من أجل السهولة، الارتباط في جزيء H_2 (الفقرة 8.1) أن الارتباط ينتج من التراكب بين مداري ذرتي الهيدروجين. وسنأخذ في حسباننا هنا، ومن أجل السهولة أيضاً، أن الارتباط في الحالة الانتقالية للتفاعلات السيغماتروبية ينتج من التراكب بين مدار من ذرة ما أو من جذر حر (G) ومدار من جذر حر ألليلي (الهيكل π).

لا يعني هذا أن إعادة الترتيب هذه تتضمن فعلاً انفصال الجذر الحر وإعادة ترتيبه. ولا يمكن لهذا التفاعل الذي يجري بشكل مرحلي Stepwise أن يكون متناغماً، ولذلك فلن يكون هذا التفاعل من النوع الذي سنتعامل معه هنا. يمكن أن يكون التفاعل (المرحلي) العالي الطاقة بديلاً إذا كانت إعادة الترتيب السيغماتروبية (المتناغمة) غير مسموح بها تناظرياً.

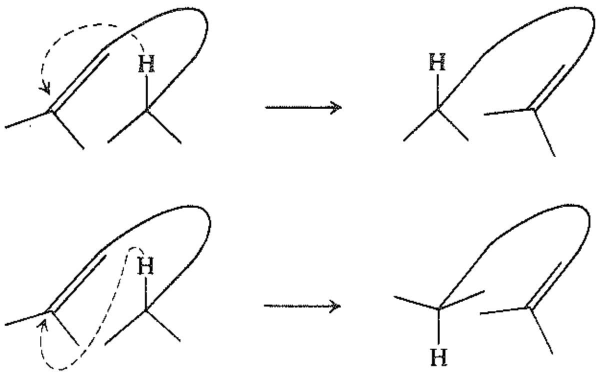
يوجد في الحالة الانتقالية تراكب بين HOMO من أحد المكونين وHOMO من المكون الآخر. يُشغل كل HOMO بالكترون وحيد ثم يوفران معاً شفعاً الكترونياً.

يعتمد المدار HOMO في الجذر الألليلي على عدد ذرات كربون الهيكل π. تنتقل الزمرة المهاجرة من إحدى نهايتي الجذر الألليلي إلى النهاية الأخرى، وهكذا تكون ذرات الكربون الطرفية هي التي تعنينا. نرى أن التناظر عند ذرات الكربون الطرفية تتناوب بانتظام عند انتقالنا من C_3 إلى C_5 إلى C_7 وهكذا. يتوقف HOMO في الزمرة المهاجرة كما سنرى على طبيعة الزمرة.



HOMO في الجذور الألليلية

لندرس أولاً الحالة الأكثر بساطة وهي: هجرة الهيدروجين. يمكن أن يكون هذا الانزياح من الناحية الكيميائية الفراغية مناضد الجانب أو مضاد الجانب.

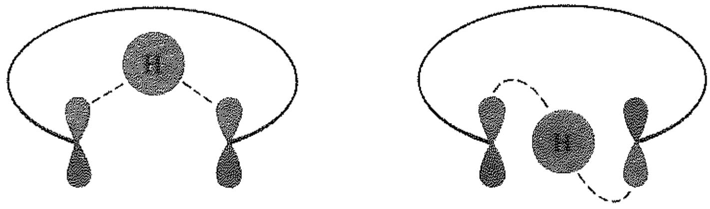


انزياح سيغماتروبي
مناضد الجانب

انزياح سيغماتروبي
مضاد الجانب

تتطلب الحالة الانتقالية رابطة ثلاثية المركز three-center bond ويجب أن يتضمن هذا التراكب بين المدار S من الهيدروجين وانتفاخات المدارات P من الكربونين الطرفيين. يتوقف أي من الانزياحين المسموح بهما مناضد الجانب كان أو مضاد الجانب على تناظر هذه المدارات الطرفية:

هجرة H مسموحة تناظرياً



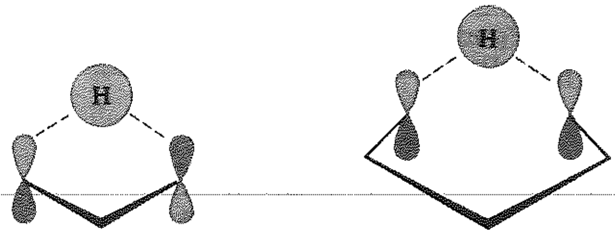
مناضد الجانب

مضاد الجانب
صعب في حالة الانزياح [3،1] أو [5،1]

لا يتوقف حدوث أي إعادة ترتيب سيغماتروبية على متطلبات التناظر فحسب بل على هندسة المنظومة أيضاً. يكون الانزياحان المضادان [1، 3] و[5،1]، بخاصة، صعبان للغاية، لأنهما يتطلبان فتل الهيكل π مبعدين إياه عن الاستوائية planarity التي يتطلبها عدم توضع الالكترونات.

وهكذا يبدو عملياً أن التفاعلات السيغماتروبية [1، 3] و [5،1] تكون تحديداً انزياحات مناضدة. يكون انزياح الهيدروجين المناضد [3،1] ممنوع تناظرياً، وبما أن المدار S من الهيدروجين يتراكب مع انتفاخين P مختلفي الطور. فإن الهيدروجين لا يستطيع الارتباط إلى ذرتي الكربون في آن واحد. يكون انزياح الهيدروجين المناضد [1، 5]، من ناحية أخرى، مسموح به تناظرياً.

هجرة H
مناضدة الجانب



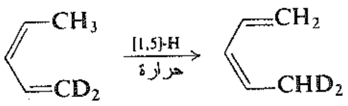
[3,1]
ممنوع تناظريا

[5,1]
مسموح تناظريا

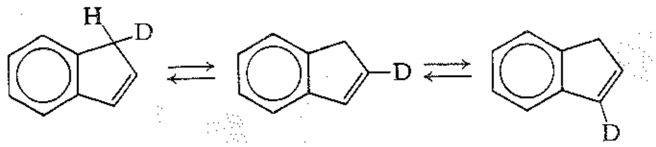
أما في حالة الهياكل π فيجب أن تكون الانزياحات المناضدة والمضادة ممكنة على أسس هندسية، وهنا يجب أن نتوقع أن تعتمد الكيمياء الفراغية ببساطة على التناظر المداري. فالانزياح [7,1]–H، مثلاً، يجب أن يكون مضاداً أما الانزياح [9,1]–H فيجب أن يكون مناضداً وهكذا.

تكون التنبؤات عن التفاعلات الكيميائية الضوئية معكوسةً تماماً كما رأينا سابقاً.

تتوافق الحقائق مع التنبؤات المذكورة قبل قليل، فإنزياحات الهيدروجين السيغماتروبية [1،3] غير معروفة، أما الإنزياحات [1، 5] فمعروفة جيداً. نذكر مثالاً على ذلك.

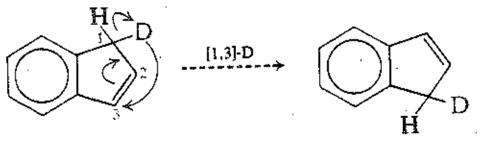


جرى التأكد من أفضلية حدوث الإنزياحات [5,1]–H على الإنزياحات [3,1]–H مراراً عديدة. يؤدي تسخين 3–ديتريو الإندين (I) إلى زحف الوسم إلى المواضع غير العطرية الثلاثة. لنتفحص هذا التفاعل.



I II III

لا نستطيع تعليل تشكل II على أساس الإنزياحات [1، 3] : يؤدي هجرة D إلى توليد I ثانية.

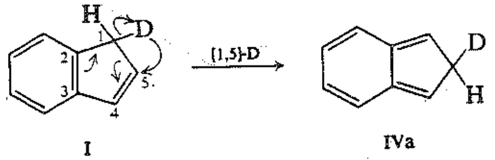


I I

أما هجرة H فتعطي III.

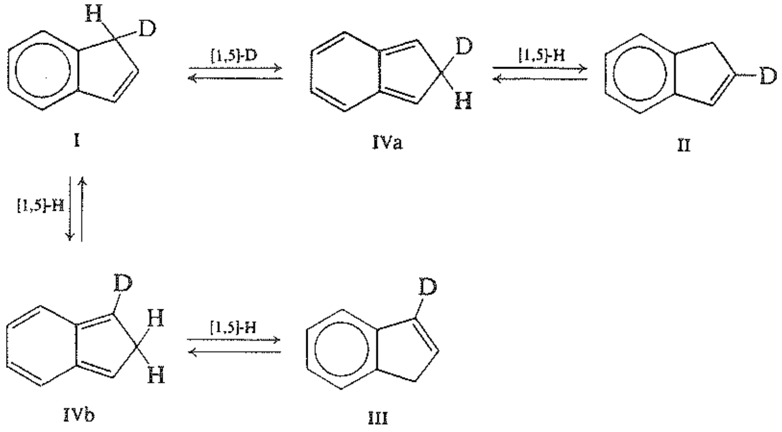
I III

غير أنه إذا تضمن الإنزياح المدارات *P* من الحلقة البنزينية وعددنا على طول طرف هذه الحلقة فإننا نرى أن الإنزياح (1، 5) لـ D يعطي المركب المتوسط غير العطري وغير المستقر IVa. ويمكن للمركب المتوسط هذا أن ينقل



I IVa

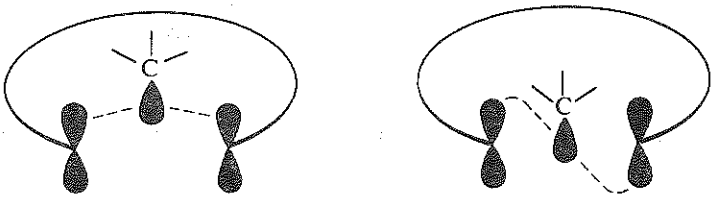
بدوره H أو D بالإنزياحات [1، 5] معطياً جميع المنتجات الملاحظة (انظر الشكل 24.28).



الشكل 24.28 : زحف الديتريوم في الإندين عبر مركبات متوسطة غير مستقرة IVa و IVb: سلسلة انزياحات الهيدروجين [1، 5].

ناقشنا حتى الآن هجرة الهيدروجين فقط، التي هي محدودة بالضرورة بتراكب المدار *S*. ندرس الآن هجرة الكربون. لدينا هنا نوعان ممكنان من الارتباط إلى الزمرة المهاجرة، أولهما مشابه لما وصفناه للتو عن هجرة الهيدروجين وهو ارتباط طرفي الهيكل π إلى الانتفاخ نفسه عند ذرة الكربون. واعتماداً على تناظر الهيكل π يمكن أن تكون الهجرة المسموح بها تناظرياً مناضدة الجانب أو مضادة الجانب.

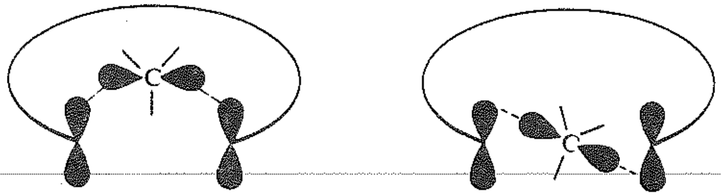
تظهر حالة هجرة الكربون ناحية جديدة من الدراسة وهي الكيمياء الفراغية للزمرة المهاجرة. يعني الارتباط عبر الانتفاخ نفسه ارتباطاً إلى الجانب نفسه من الذرة، وهذا يعني الاحتفاظ بالتشكيل في الزمرة المهاجرة.



احتفاظ بالتشكيل في G

مناضدة الجانب   مضادة الجانب

أما النوع الثاني من الارتباط إلى الزمرة المهاجرة، فهو الارتباط إلى طرفي الهيكل الكربوني عبر انتفاخي المدار *P* المختلفين. يكون هذان الانتفاخان واقعين على الجانبين المتعاكسين من ذرة الكربون كما هو الحال تماماً في التفاعل S_N2، وفي هذه الحالة يحصل انقلاب في تشكل الزمرة المهاجرة.



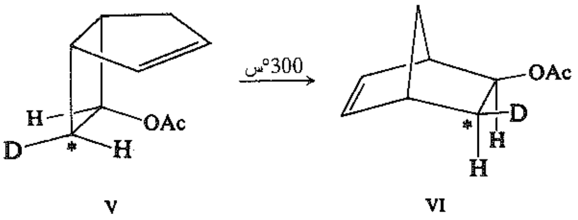
انقلاب التشكيل في G

مناضدة الجانب   مضادة الجانب

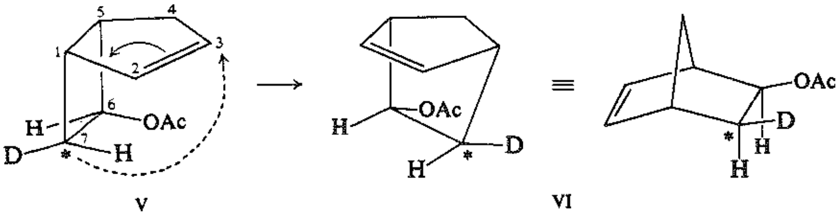
تمنع الهندسة الهجرة المضادة الجانب بشكل فعال في حالتي الإنزياحين [1، 3] و [1،5]. أما إذا حددنا أنفسنا

بالهجرة المناضدة الجانب فيمكننا التوصل إلى التنبؤين الآتيين: أولهما أن الهجرة [1، 3] تحدث مع انقلاب في التشكيل، وثانيهما أن الهجرة [1، 5] تحدث مع احتفاظ بالتشكيل وقد أكدت التجربة هذين التنبؤين.

في عام 1968 قدم جيروم بيرسون Jerome Berson من جامعة ييل تقريراً بيّن فيه أن ثنائي حلقي [3. 2. 0] الهبتن الموسوم بالديتريوم V يتحول تحولاً نوعياً فراغياً إلى خارجي - النوربورنين VI (exo - norbornene).

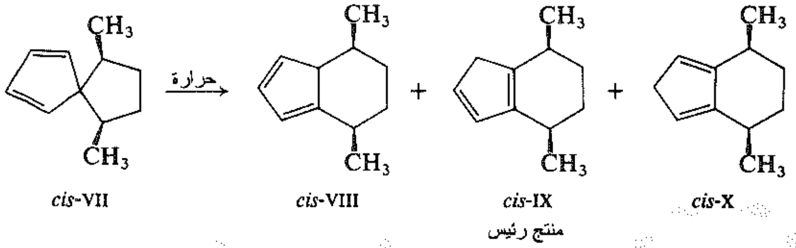


يبين الشكل 25.28 أن هذا التفاعل يجري وفق الهجرة [1، 3] مع انقلاب كامل في تشكيل الزمرة المهاجرة.



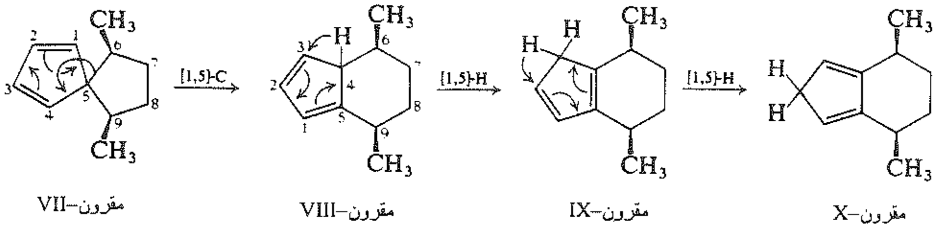
الشكل 25.28 : يخضع ثنائي حلقي [0.2.3] الهبتن الموسوم بالديتريوم V لإعادة ترتيب عبر انزياح C-[3,1] إلى النوربورنين VI. يوجد انقلاب في التشكيل عند C-7 من R إلى S. (أو إننا نرى أن H تحجب OAc في V و D يحجب OAc في VI، وذلك إذا استعملنا C-6 معياراً).

في عام 1970 قدم هـ. كلوسترزيل H.Kloosterzeil (من الجامعة التكنولوجية في اندهوفن في هولندا) دراسة عن إعادة ترتيب 6،9 - ثنائي متيل سبيرو [4.4] النونا - 1،3 - ديئنات اللامتخايلة (مقرون - VII ومفروق - VII) إلى ثنائي متيل - ثنائي حلقي - [4، 3، 0] النوناديئنات VIII وIX وX. هذه التفاعلات انتقائية فراغياً ونوعية فراغياً بصورة كاملة.



يبين الشكل 26.28 أن هذه التفاعلات تجري وفق الهجرة [1،5] مع احتفاظ تام بالتشكيل في الزمرة المهاجرة.

أن التنبؤ عن الكيمياء الفراغية المختلفة بين الهجرتين [1،3] و[1،5]، وبخاصة التنبؤ عن الانقلاب في الانزياح [1،3] هو بالتأكيد مخاطرة، وهو بالتأكيد ليس الطريق الأسهل في التنبؤ على أسس هندسية.



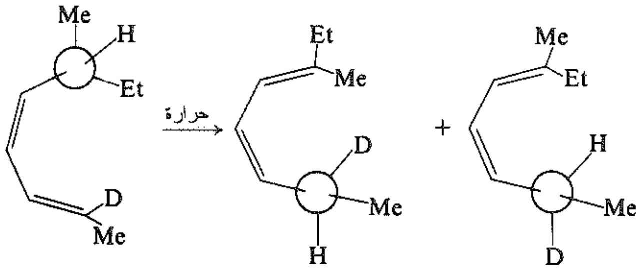
مقرون–VII مقرون–VIII مقرون–IX مقرون–X

الشكل 26.28 : **إعادة ترتيب مقرون 6،9–ثنائي متيل سبيرو [4.4] النونا ـ 1، 3 ـ ديئن. هجرة C–6 مـن C–5 إلـى C–4 هي انزياح [5,1]–C. (نحن نعد 5، 1، 2، 3، 4) يحصل احتفاظ بالتشكيل عند C–6 وهذا تبينه علاقته بالتشكيل عند C–9. تعطي انزياحات [5,1]–H المتتابعة المنتجات الأخرى.**

مسألة 10.28 توفر الانتقائية الفراغية وانتقائية الناحية regioselectivity في كل مما يلي التأكيد على التنبؤات القائمة على التناظر المداري.

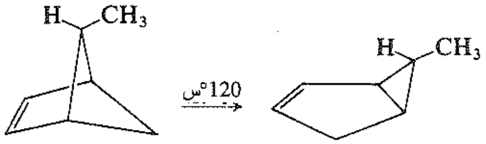
بين كيف أن الأمر هو كذلك (استخدم النماذج الجزيئية)

(أ)



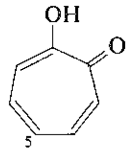
(ب) عندما يسخن 1،3،5–حلقي الأوكتاديئن الموسوم بالديتريوم عند الموضعين 7 و8، فإنها تعطي منتجات موسومة عند المواضع 3 و4 و7 و8 فقط.

(جـ)



مسـائـل

1. يملك التروبولون Tropolone ($I, C_7H_7O_2$) جزيئاً منبسطاً، تكـون جميـع الروابـط كربـون ـ كربـون فيـه متسـاوية الطول(1.40 Å).



التروبولون

I

تنقص قيمة حرارة الاحتراق المقاسة بـ 20 كيلو حريرة عن القيمة المحسوبة بالطريقة الـواردة فـي المسـألة 2.14 وتبلغ قيمة عزم ثنائي القطب 3.71 D، بينما تبلغ 2.07 D بالنسبة لـ 5–بروموتروبولون.

يقوم التربولون بتفاعل رايمر ـ تيمان، فيزدوج مع أيونات الديازونيوم، وينترت بحمض النتريك المخفف. يعطي لوناً أخضراً مع كلوريد الحديـد، بينمـا لا يتفـاعل مـع 2،4–ثنـائي نـتروالفنيل هيدرازين. يتصـف التروبولون بأنـه حمضي ضعيف $K_a = 10^{-7}$، وأساسي ضعيف، ويشكل في الإيتر هيدروكلوريد التروبولون.

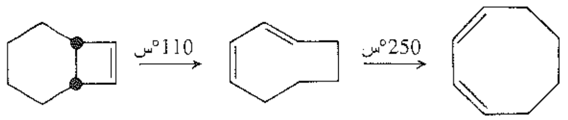
(أ) ما هو صنف المركبات التي يشبهها التروبولون؟ هـل تمثلـه الصيغـة I تمثيـلاً مناسـباً؟ (ب) علـل مستعملاً الرابطة التكافؤية والبنى المدارية خواص التروبولون.

(جـ) ما هو اتجاه عزم ثنائي قطب التروبولون؟ هل هو يتوافق مع البنية التي اقترحتها؟

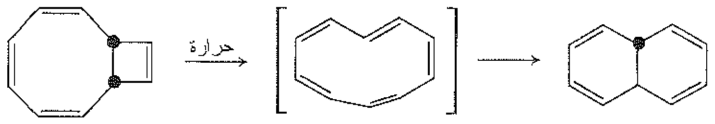
(د) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء عصابة عريضة عند 3150 سم$^{-1}$ تتغير تغيراً ضئيـلاً عنـد التخفيـف بـالتمديد. مـاذا ينبئك ذلك عن بنية التروبولون؟

2. يعتقد أن كلاً من التحولات الآتية تتضمن تفاعلاً متناغماً. بين ماذا يحدث في كل حالة.

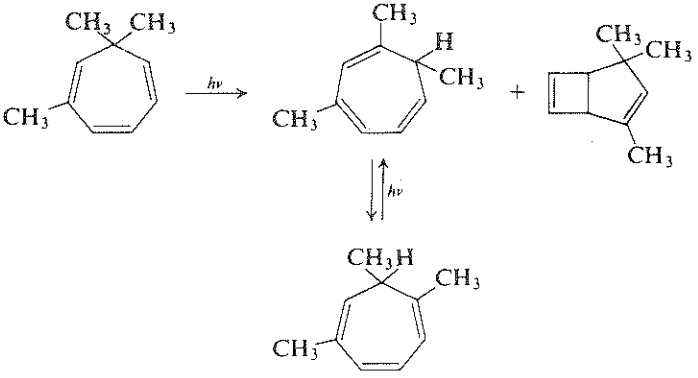
(أ)



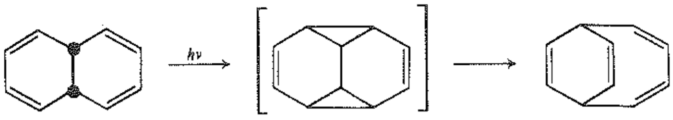
(ب)



(جـ)

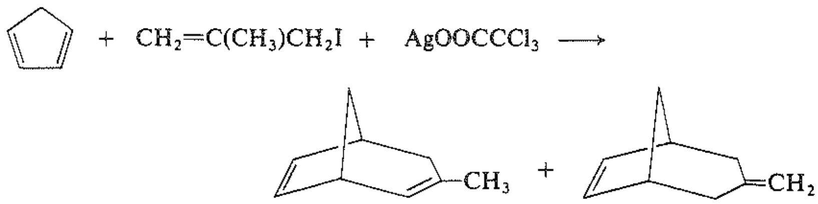


(د)

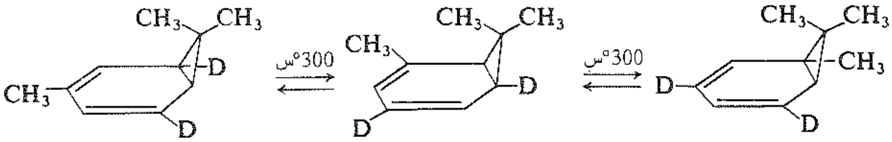


مقرون-10،9-ثنائي
هيدرو النفثالين

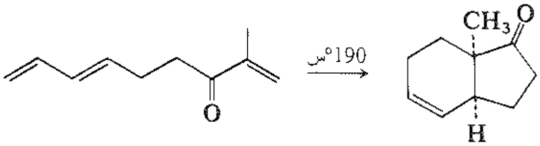
(هـ)



(و)

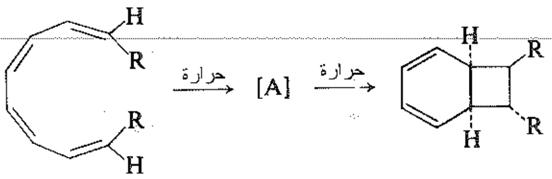


(ز)

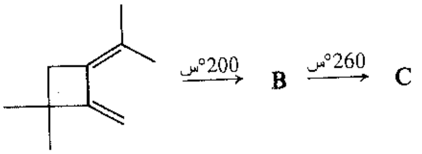


3. يعتقد أن كلاً من التحولات الآتية يجري وفق التسلسل المشار إليه من التفاعلات المتناغمة. بين ماذا تتضمن كل خطوة، واكتب بنى المركبات من A إلى J.

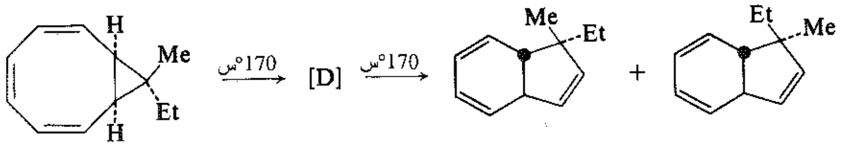
(أ) إغلاق الكتروحلقي، إغلاق الكتروحلقي.



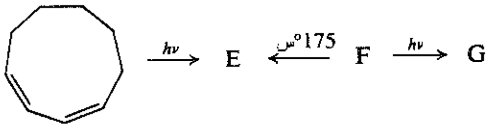
(ب) إنزياح [5,1]–H، فتح الكتروحلقي



(جـ) فتح الكتروحلقي، إغلاق الكتروحلقي. المنتجان النهائيان غير قابلين للتحول فيما بينهما عند 170°س. تأكد من تعليلك لكل منهما.

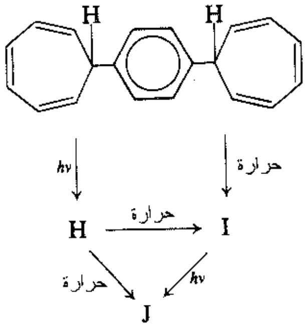


(د) ثلاثة إغلاقات الكتروحلقية.

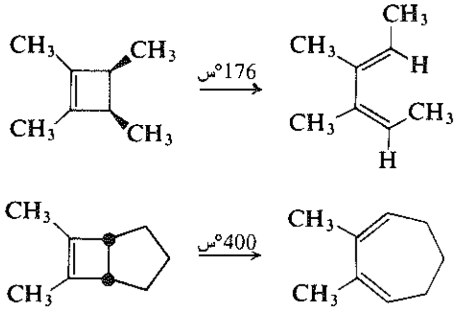


مقرون،مقرون–حلقي
النونا–1،3–دين

(هـ) سلسلة انزياحات –H مناضدة.



4. علل الاختلاف في الشروط المطلوبة لتحقيق التحولات الآتية:



5. اكتب البنى الكيميائية الفراغية لكل من K و L، وبيّن بالضبط العملية التي تحدث في كل تفاعل.

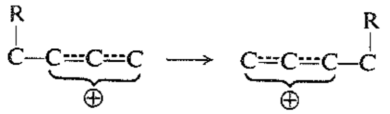
مقرون،مقرون،مقرون-حلقي الأوكتا-1،3،5-ترين $\xrightarrow{80-100°س}$ $K(C_8H_{10})$

$K + CH_3OOCC\equiv CCOOCH_3 \longrightarrow L(C_{14}H_{16}O_4)$

فتالات ثنائي المتيل + حلقي البوتن $\xleftarrow{حرارة}$ L

6. (أ) إعادة الترتيب المألوفة للكربوكاتيون التي تجري بانزياح ألكيل-1،2 والتي وصفناها (في الفقرة 22.5) هي تفاعل متناغم. من السهل أن نقترح أنها مسموح بها تناظرياً. ناقش التفاعل من وجهة نظر التناظر المداري. ما هي الكيمياء الفراغية التي يمكنك التنبؤ بها في الزمرة المهاجرة؟

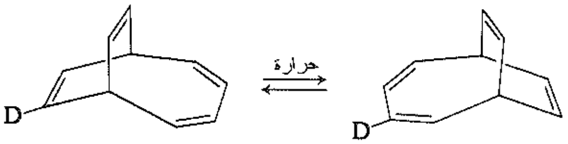
(ب) يوجد دليل على أن الانزياحات (1،4 – ألكيل) من النوع التالي يمكن أن تحدث.



ما هي الكيمياء الفراغية التي يمكنك التنبؤ بها في الزمرة المهاجرة؟

7. ناقش الإضافة المباشرة المتناغمة وغير المحفزة لـ H_2 إلى ألكن من وجهة نظر التناظر المداري.

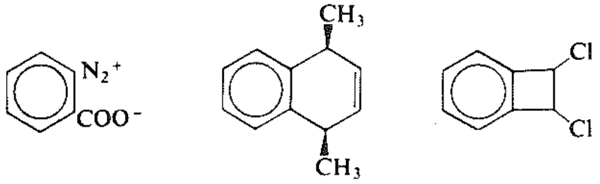
8. عُلّلَ زحف الديتريوم بين II و III على أساس تفاعلات ديلز – ألدر وتفاعلات ديلز – ألدر الرجوعية الداخلية الجزيئية. بين كيف يمكن حدوث ذلك.



II III

(ابحث عن مركب متوسط متناظر، ما عدا الحالة التي يوجد فيها الديتريوم).

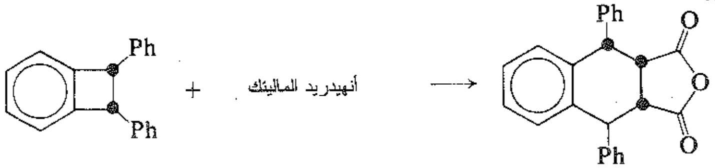
9. اقترح تفسيراً للحقائق التالية.(أ) عندما يعالج ملح الديازونيوم IV بـ مفروق، مفروق-2،4-الهكساديئن، ينطلق N_2 و CO_2، ويتشكل المركب V النقي كيميائياً فراغياً. (إرشاد: انظر المسألة 13، من مسائل نهاية الفصل 26).

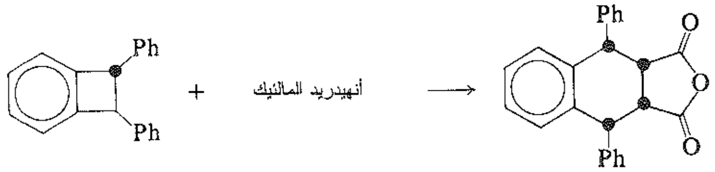


IV مقرون-V VI

(ب) وعلى العكس يعطي تفكك IV سواء كان في مقرون- أو مفروق-1،2-ثنائي كلورو الإيتان مزيجاً من مقرون- ومفروق-VI.

10. اقترح مركباً متوسطاً يمكنه تعليل تشكل المنتج في كل من التفاعلات الآتية، وبين الكيميائيـة الفراغيـة الصحيحـة. (راجع الشكل 24.28).

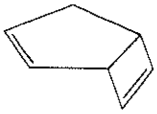




11. (أ) اصطُنع مماكبا 6،9–ثنائي متيل سبيرو [4،4] النونا–1،3–ديئن اللامتخايلان بتفاعل حلقي البنتاديئن مع ممـاكبي 2،5–ثنائي برومو الهكسان اللامتخايلين بوجود أميد الصوديوم. مَنْ مِنْ لامتخايلي 2،5–ثنائي برومو الهكسـان تتوقـع أن يعطي كلاً من مماكبي السبيران spirane؟

(ب) أمكـن تبيـان الكيميـاء الفراغيـة لممـاكبي السـبيران بمقارنـة أطيافهمـا NMR، وبخاصـة، القمـم العـائدة إلـى الهيدروجينات الأوليفينية. وضح ذلك.

12. (أ) اصطنع بيرسون المركب الموسوم النوعي فراغياً V (الفقرة 10.28) بالسلسلة التالية من التفاعلات. اكتب بنى المركبات من M إلى R.



$+ \ B_2D_6$، ثم $H_2O_2 \longrightarrow M + N$ (مركبان C_7H_9DO)

$M + N \xrightarrow{\text{أكسدة}} O + P$(مركبان C_7H_7DO)، فصل

$O + LiAl(OBu\text{-}t)_3H$، ثم $(CH_3CO)_2O \longrightarrow Q + R$ (مركبان $C_8H_{11}O_2$)، فصل

Q هو المركب V (الفقرة 10.23)

(ب) تعقدت دراسة بيرسون لإعادة ترتيب V إلى VI (الفقرة 10.23) بميل VI المتشكل للتفكك إلـى حلقـي البنتـاديئن وأسيتات الفينيل. ما هو نوع التفاعل الذي يؤدي إلى هذا التفكك.

13. (أ) اقترح وودورد وهوفمان أن الإضافة الداخلية في تفاعلات ديلز ـ ألدر هي تأثير ثانوي للتناظر المداري، وهناك دليل يؤيد هذا الاقتراح. بين مستعملاً تفاعل بلمـرة البوتـاديئن (الشـكل 19.28) بوصفـه مثـالاً علـى كيفيـة ظهـور هـذه التأثيرات الثانوية. (ارسم المدارات المتضمَّنة، وتفحص البنى بدقة).

(ب) على العكس من ذلك هناك تنبؤ بأن الإضافة الحلقية [6+4] تجري وفق الإضافة الخارجيـة. وقـد أكـدت التجربـة ذلك. بين، مستعملاً تفاعل مقرون–1،3،5–الهكساتريئن مع 1،3–البوتاديئن بوصفه مثالاً، بين كيف يمكـن اقـتراح هـذا التنبؤ.

14. اصطنعت المادة الجاذبة جنسياً لذكر دودة القطن بالتسلسل التالي من التفاعلات. اكتب البنى الكيميائية الفراغية للمركبات S إلى Y:

3-متيل-2-حلقي الهكسنون + الإيتيلين $\xrightarrow{h\nu}$ $S(C_9H_{14}O)$

$S \xrightarrow{\text{برومة}} T(C_9H_{13}OBr)$

$T + CO_3^{2-} \longrightarrow U(C_9H_{12}O)$

$U + CH_3Li \longrightarrow V(C_{10}H_{16}O)$ مماكب فراغي وحيد (افحص بنية U)

$V + IO_4^-/OsO_4 \longrightarrow W(C_9H_{14}O_3)$ حمض كربوكسيلي

W + (زيادة) $Ph_3P{=}CH_2 \longrightarrow X(C_{10}H_{16}O_2) \xrightarrow{NaAl(OR)_2H_2} Y(C_{10}H_{18}O)$ المادة الجاذبة جنسياً

(ب) تأكدت الكيمياء الفراغية للمادة الجاذبة جنسياً بالتفاعل الآتي. اكتب الصيغة الكيميائية للمركب Z، وبين كيف يؤكد هذا التفاعل الكيمياء الفراغية هذه.

$Y + Hg(OAc)_2$ ثم $NaBH_4 \longrightarrow Z(C_{10}H_{18}O)$

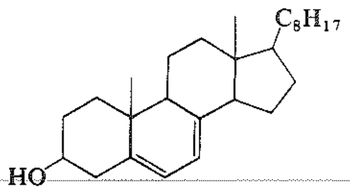
15. (أ) على الرغم من أن صيغة البنزين لديوار VII أقل استقراراً من مماكبه البنزين بـ 60 كيلوحريرة، فإن تحوله إلى البنزين يجري ببطء مذهل بطاقة تنشيط E_{act} تبلغ 37 كيلو حريرة تقريباً، ولهذه البنية نصف عمر مقداره يومان عند درجة حرارة الغرفة. يستغرق التحول الكامل إلى البنزين نصف ساعة عند الدرجة 90°س.

تعزى طاقة التنشيط المرتفعة لتحول المركب VII إلى البنزين لكون التفاعل ممنوعاً تناظرياً. وضح ذلك.

VII VIII

(ب) كتبنا في المسألة 17 (من مسائل نهاية الفصل 27)، ترسيمة لاصطناع VIII وعلى الرغم من أن هذا المركب أقل استقراراً بكثير من مماكبه العطري التولوين، فإن هذا المركب يعيش طويلاً بصورة ملفتة للنظر. وهنا يمكن النظر إلى هذا التحول أيضاً على أنه ممنوع تناظرياً. وضح ذلك.

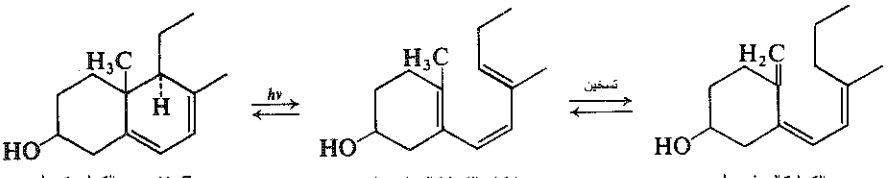
16. (أ) يتحول 7-ديهيدرو الكولستيرول الموجود في جلد الحيوانات المعرضة لضوء الشمس إلى هرمون الكوليكالسيفيرول cholecalciferol، الذي يدعى بالفيتامين D_3 والذي يقوم بدور حيوي في تطور العظام.



7-لاهيدروالكوليسترول

$C_8H_{17} = -\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

وقد لوحظ مخبرياً التسلسل التالي من التفاعلات:



ما هي العمليات التي تجري في هذين التفاعلين؟ بين ذلك بالتفصيل.

(ب) يستعمل تسلسل مشابه من التفاعلات تماماً لتحويل الستيروئيد النباتي إيرغوستيرول ergosterol (الفقرة 11.33) إلى إيرغوكالسيفيرول وهو الفيتامين D_2 الذي يضاف إلى الحليب:

إيرغوستيرول $\xrightarrow{h\nu}$ ما قبل إيرغوكالسيفيرول $\xrightarrow{\text{تسخين}}$ إيرغوكالسيفيرول

ما هي بنية ما قبل الإيرغوكالسيفيرول وبنية الإيرغوكالسيفيرول؟

(جـ) يتحول ما قبل الإيرغوكالسيفيرول عند تسخينه في الدرجة 190°س إلى IX و X وهما مماكبان فراغيان للإيرغوستيرول. ما هو التفاعل الحاصل وما هما بنيتا IX و X؟

(د) هناك مماكب فراغي آخر للإيرغوستيرول هو XI يمكنه أن يتحول بوساطة الأشعة فوق البنفسجية إلى ما قبل الإيرغوكالسيفيرول. ما هو المركب XI؟

17. يتحول مفروق–XII عند تعرضه للتحلل الضوئي في درجة حرارة الغرفة إلى مقرون–XII. عندما أخضع مفروق–XII إلى التحلل الضوئي عند –190°س لم يلاحظ أي أثر لمقرون–XII في المزيج التفاعلي.

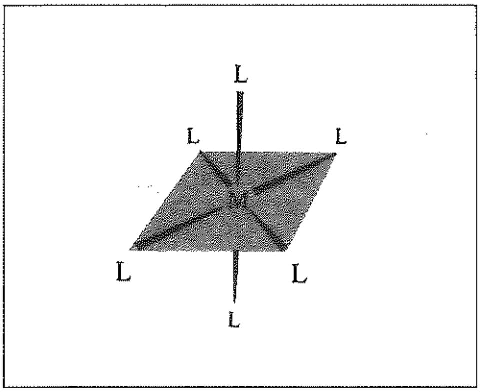
مفروق–XII   مقرون–XII

عندما أخضع مفروق–XII للتحلل الضوئي عند درجة الحرارة –190°س وترك ليسخن إلى درجة حرارة الغرفة، ثم بُرِّد ثانية إلى –190°س تشكل مقرون–XII. وبدلاً من ذلك إذا أرجع المزيج الناتج عن التحلل الضوئي المنخفض الحرارة عند الدرجة –190°س تشكل حلقي الديكان، أما إرجاع مزيج التحلل الضوئي عند درجة حرارة الغرفة فيعطي آثاراً من حلقي الديكان فقط.

اقترح ي. ي. فان تاميلين E.E. van Tamelen من جامعة ستانفورد اعتماداً على هذه الحقائق وحقائق أخرى آلية ثنائية الخطوة لتحول مفروق–XII إلى مقرون–XII تتوافق مع نظرية التناظر المداري.

(أ) اقترح آلية لهذا التحول. بين كيف تعلل هذه الحقائق.

(ب) يعد المركب المتوسط الذي اقترحه فان تاميلين والذي لم يعزل أبداً، ولم تحدد هويته قبلاً على جانب عظيم من الأهمية النظرية. لماذا؟ ما هو الاستنتاج الذي توصلت إليه عن هذا المركب من الحقائق المشار إليها؟



29

السيمفوريا Symphoria

تأثيرات الزمر المجاورة. الحفز بوساطة معقدات المعادن الانتقالية
Neighboring Group Effects. Catalysis By Transition Metal Complexes

1.29 السيمفوريا Symphoria

درسنا حتى الآن بعضاً من التأثيرات في التفاعلات، مثل تأثيرات العوامل القطبية، والعوامل الفراغية والمذيب. إلا أنه يوجد ملمح بنيوي آخر يجب أخذه في الحسبان، وهو العلاقة الفراغية بين الذرات والجزيئات المتفاعلة. سنجد أن هذه العلاقة قد تكون العامل الأقوى بين جميع العوامل في تعيين السرعة التي يجري بها التفاعل، وتعيين المنتج الذي يعطيه هذا التفاعل.

سندرس في هذا الفصل تفاعلات معيّنة مختارة من أماكن مختلفة. سندرس مثلاً الاستبدال النوكليوفيلي في الركائز التي تبدو ظاهرياً عادية، والحفز بوساطة معقدات المعادن الانتقالية وفعل الأنزيمات في الخلايا الحية. وعلى الرغم من أن هذه التفاعلات تبدو مقارنة بما درسناه حتى الآن غير عادية إلى درجة كبيرة، فهي تجري بسرعات عالية غير متوقعة و بكيمياء فراغية غير متوقعة أيضاً.

والآن كيف يمكننا تحليل هذا السلوك غير العادي؟ الملمح المهم في جميع هذه التفاعلات أصبح كما يلي : تقترب المواد المتفاعله من بعضها وتأخذ مواضعها الصحيحة قبل بدء التفاعل، تمهيداً لحدوثه. ويحدث اقتراب المواد المتفاعلةهذا بطرائق مختلفة. يمكن أن ترتبط الركيزة والمتفاعل إلى جزيء الأنزيم بارتباط ثانوي. ويمكنهما الارتباط أيضاً في الكرة التساندية للمعدن الانتقالي. يمكن أن تكون الركيزة والمتفاعل زمرتين وظيفتين في جزيء وحيد، وفي هذه الحالة يقتربان من بعضهما في علاقة فراغية خاصة بدوران بسيط حول رابطة كربون ـ كربون.

وعندما يقترب كل من الركيزة والكاشف من بعضهما فإنهما يصبحان (ولو مؤقتاً) قسمين من الجزيء نفسه. ويكون لهما عندما يتفاعلان فائدة عظيمة تتفوق على المواد المتفاعلة العادية المستقلة. وليس من الضروري الانتظار

حتى تتقاطع مساراتهما كما أنه ليس من الضروري أن يتخليا عن حرية الحركة الهامة (الانتروبي الانتقالية) عندما يصبحان محتجزين في الحالة الانتقالية. هذا ولا يوجد بين المواد المتفاعلة أي ارتباط متين لجزيئات المذيب يعيق تجريدها عندما يحدث التفاعل وينتج عن ذلك تفاعل ذو سرعة معززة بشكل هائل، تفاعل ذو فراغية كيميائية خاصة.

يدعى العامل الذي يجعل كل ذلك ممكناً بالسيمفوريا symphoria وهي تعني تقريب المواد المتفاعلة من بعضها في علاقة فراغية خاصة.

أخذت كلمة سيمفوريا من الكلمة اليونانية sympherein التقريب المفيد من بعض (*sym*, togather + *pher/phor*, to bring).

سندرس في الفقرات التالية بشكل أعمق عدداً من التفاعلات التي تعمل فيها السيمفوريا. سنجد في كل حالة ان التفاعل يحدث لأن الذرات المتفاعلة تكون قريبة من بعضها، وتكون تماماً في مواقعها الصحيحة، فمن الواضح ان السيمفوريا كيمياء ثلاثية الأبعاد،ولكنها من النوع الذي يتجاوز كثيراً ما يعتقد أنه كيمياء فراغية.

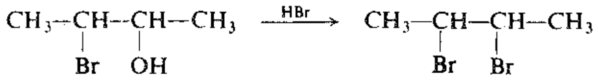
لنبدأ بتفحص مجموعة من التفاعلات التي نستطيع أن نرى ونقيس فيها بسرعة التاثيرات السيمفورية، أي التفاعلات التي يمكن أن نرى فيها دليلاً على أن شيئاً مثل السيمفوريا موجود فعلاً.

نبدأ أولاً بدراسة مثال على تفاعل مألوف وهو الاستبدال المحفز بحمض في كحول ما، وهو مثال خاص جداً غيّر مسار الكيمياء العضوية.

2.29 تأثيرات الزمرة المجاورة: اكتشافها. الكيمياء الفراغية

Neighboring Group Effects: the discovery . Stereochemistry

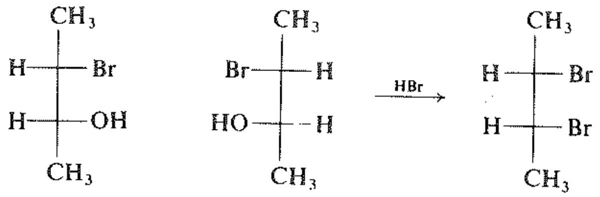
عندما يعالج بروموهيدرين-3-برومو-2-البوتانول بحمض هيدروالبروميك المركز يتحول إلى 3،2-ثنائي برومو البوتان. لا يوجد شيء في هذا التفاعل غير عادي، فهو ببساطة هجوم نوكليوفيلي وفق (S_N1 أو S_N2) بأيون البروميد على الكحول المبرتن (الفقرة 13.6).



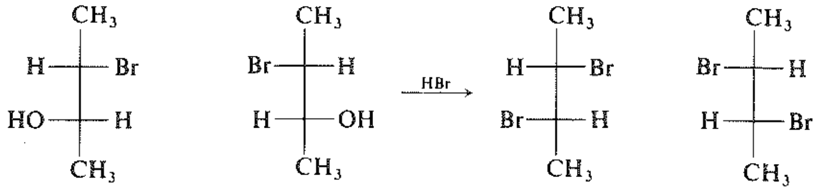
3-برومو-2-البوتانول   3،2-ثنائي برومو البوتان

في عام 1939 وصف ساوول ونيستن Saul Winstein وهوارد ج. لوكاس Howard J. Lucas (من معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا) الكيمياء الفراغية لهذا التفاعل، وفتح عملهم هذا الباب أمام تصور جديد في الكيمياء العضوية وهو تأثير الزمرة المجاورة.

وجد وينستن ولوكاس أولاً ان إريترو برومو هيدرين الراسيمي يعطي ميزو ثنائي البروميد الراسيمي فقط. بينما يعطي تريو برومو هيدرين الراسيمي ثنائي البروميد الراسيمي فقط. ومن الواضح أن التفاعل يجري مع احتفاظ كامل بالتشكيل، وهذا غير عادي بالنسبة للاستبدال النوكليو فيلي. ولكن لايزال هناك شيء أكثر من غير عادي سيمر معنا.

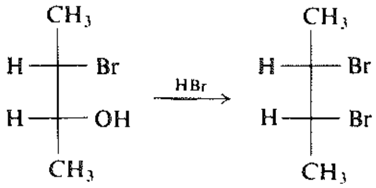


أريترو (راسيمي) ميزو

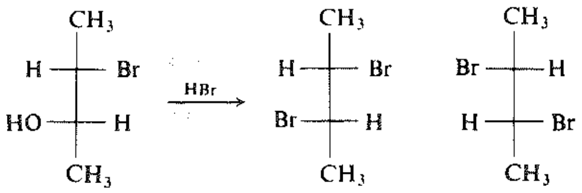


تريو فعال ضوئياً راسيمي

أجرى العالمان التفاعل نفسه مرة أخرى، ولكن استعملا هذه المرة مواد أولية فعالة ضوئياً، وقد حصلا من إريترو برومو هيدرين الفعال ضوئياً، بالطبع، على منتج غير فعال ضوئياً وهو ميزو ثنائي البروميد. بينما أعطى تريو برومو هيدرين الفعال ضوئياً منتجاً غير فعال ضوئياً وهو ثنائي البروميد الراسيمي.



أريترو فعال ضوئياً ميزو

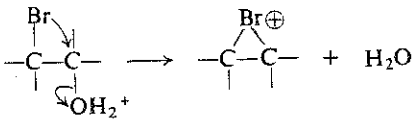


I II

تريو فعال ضوئياً راسيمي

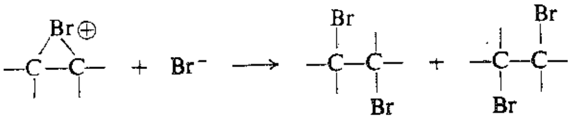
وجد في أحد المنتجات وهو (I) الناتج من تريو برومو هيدرين القدرة على الاحتفاظ بالتشكيل. بينما في المنتج الآخر (II) انقلاب في التشكيل، ليس عند الكربون الحامل لزمرة الهيدروكسيل فحسب، بل أيضاً عند الكربون الحامل للبروم، وهو كربون يبدو ظاهرياً أنه لم يشارك في التفاعل، فكيف يمكن للمرء أن يعلل أن نصف الجزيئات تماماً تتفاعل مع احتفاظ كامل بالتشكيل، بينما يتفاعل النصف الآخر مع انقلاب مزدوج وغريب في التشكيل ؟

قدم وينستن و لوكاس التفسير الآتي. يفقد برومو هيدرين المبرتن في الخطوة (1) الماء معطياً أيون برومونيوم جسري وليس كربوكاتيون مفتوح. يهاجم أيون البروميد في الخطوة (2) أيون البرومونيوم هذا معطياً ثنائي البروميد.



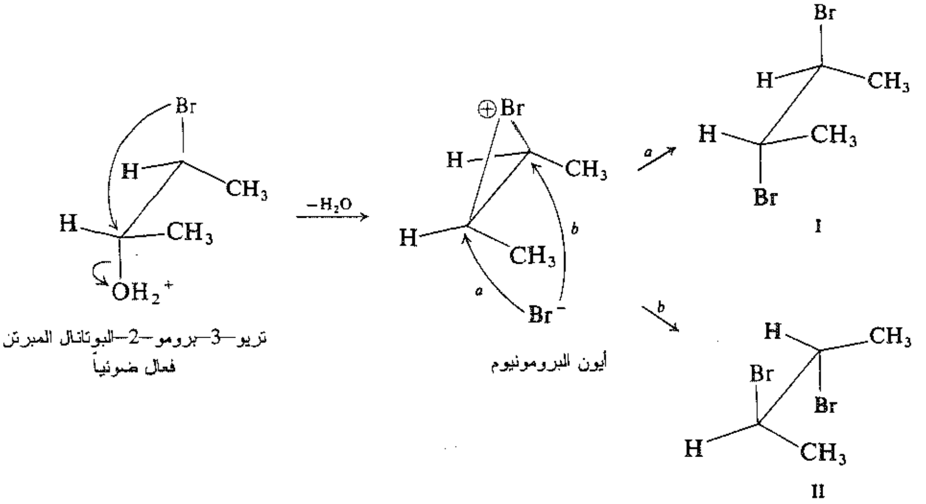
(1)

أيون برومونيوم



(2)

يستطيع أيون البروميد أن يهاجم أيون البرومونيوم عند أي من ذرتي الكربون فيه، فيعطي هجومه على احدى ذرتين منتجاً مع احتفاظ بالتشكيل عند المركزين الكيراليين كليهما. أما هجومه على الذرة الأخرى فيعطي منتجاً مع انقلاب في التشكيل عند المركزين الكيراليين كليهما.



I و II متخايلان

2-3-ثنائي-برومو البوتان الراسيمي

وكان روبرتس Roberts وكامبل Kimball قد اقترحا البنية نفسها لأيون البرومونيوم قبل ذلك بسنتين بوصفه مركباً متوسطاً عند دراستهما لاضافة البروم إلى الألكنات (الفقرة 3.10). وقد تشكل أيون البرومونيوم هذا هنا بطريقة مختلفة، إلا أن تفاعله هو نفسه، وكذلك المنتج النهائي.

يتألف التفاعل من استبدالين نوكليوفيليين متتاليين. يكون النوكليوفيل في الاستبدال الأول البروم المجاور، أما في الاستبدال الثاني فيكون النوكليوفيل أيون بروميد من خارج الجزيء. وقد صُوِّر الاستبدالان بوصفهما مشابهان للاستبدال S_N2 أي انهما عمليتان أحاديتا الخطوة يحدث فيهما ارتباط النوكليوفيل وفقدان الزمرة المغادرة في الحالة الانتقالية نفسها، يتوافق هذا مع الانتقائية الفراغية الكاملة، حيث يتوقع أن يتشكل من الكربوكاتيون المفتوح في أيّ من (1) و (2) مزيج من اللاّمتخايلات.

(سنرى أن البروم المجاور يستطيع أن يؤثر أكثر من الكيمياء الفراغية في مثل هذا التفاعل).

مسألة 1.29 بيّن مستعيناً برسم بنى تشبه البنى المرسومة أعلاه المسار الكيميائي الفراغي لتفاعل إريترو-3-برومو-2-البوتانول الفعال ضوئياً مع بروميد الهيدروجين.

مسألة 2.29 كان الباب الذي فتحه وينستن ولوكاس في الواقع مفتوحاً قليلاً قبلاً. ففي عام 1937 قدم ي. د. هيوز وأنيغولد ومساعداهما تقريراً مفاده أنه خلافاً للحمض المعتدل أو إستره تخضع α-برومو بروبيونات الصوديوم إلى الحلمهة مع الاحتفاظ بالتشكيل :

$$CH_3CHBrCOO^-Na^+ \xrightarrow[H_2O]{OH^-} CH_3CHOHCOO^-Na^+$$

α-برومو بروبيونات الصوديوم   لاكتات الصوديوم

أعط تفسيراً محتملاً لهذه المكتشفات.

3.29 تأثيرات الزمرة المجاورة : الهجوم النوكليوفيلي الجزيئي الداخلي

Neighboring group effects: intramoleculer nucleophilic attack

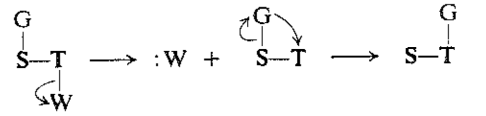
لنر ماذا تتضمنه تاثيرات الزمرة المجاورة. أصبحت العملية الأساسية قريبة الصلة إلى العملية التي أمضينا بعض الوقت سابقاً في دراستها وهي إعادة ترتيب الكربوكاتيونات. ولذلك سنبدأ بإلقاء نظرة على إعادة الترتيب.

نعرف أنه يمكن للكربوكاتيونات أن تترتب عبر هجرة زمرة عضوية أو ذرة هيدروجين مع زوجيها الالكترونيين إلى كربون معوز الكترونياً.

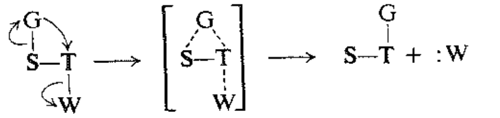
في الحقيقة، عندما افترضت الكربوكاتيونات أول مرة بوصفها مركبات متوسطة (الفقرة 16.5)، كان ذلك لتعليل إعادات ترتيب من نوع خاص. ولاتزال مثل إعادات الترتيب هذه توفر لنا الدليل الوحيد الأفضل بأننا نتعامل مع تفاعل كربوكاتيوني.

القوة الدافعة وراء جميع التفاعلات الكربوكاتيونية هي الحاجة إلى توفير الكترونات للكربون المعوز الكترونياً. عندما يتولد كربون معوز الكترونياً، يمكن أن تقوم الزمرة المجاورة بالمساعدة على تخفيف هذا العوز. يمكن لهذه الزمرة ان تبقى، بالطبع، في مكانها ثم تحرر الالكترونات عبر الفراغ أو عبر الهيكل الجزيئي تحريضاً أو طنينياً. أو أنه يمكنها حمل الالكترونات إلى حيث الحاجة إليها وهو ما نهتم بدراسته في هذا الفصل.

لننظر إلى عملية الهجرة من وجهة النظر نفسها، مثلما فعلنا في الفقرة 17.22 بخصوص إعادة ترتيب هوفمان. يتولد الكربون المعوز الكترونياً غالباً برحيل الزمرة المغادرة آخذة معها الالكترونات الرابطة. يكون النوكليوفيل بالطبع الزمرة المهاجرة، وهكذا ترقى إعادة الترتيب من هذا النوع إلى الاستبدال النيوكليوفيلي الجزيئي الداخلي. والآن يمكن لإعادة الترتيب أن تكون مثل الأمثلة الأخرى في الاستبدال النوكليوفيلي على نوعين S_N1 و S_N2. يمكن أن تكون إعادة الترتيب من النوع الشبيه بـ S_N1 الذي يتضمن انتظار الزمرة المجاورة لرحيل الزمرة المغادرة قبل أن تتحرك. أويمكن أن تكون من النوع الشبيه بـ S_N2 الذي يتضمن مساعدة الزمرة المجاورة في إخراج الزمرة المغادرة في تفاعل أحادي الخطوة؛



هجرة مشابهة لـ S_N1



هجرة مشابهة لـ S_N2

G = الزمرة المهاجرة

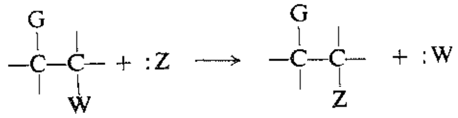
S = بداية الهجرة

T = نهاية الهجرة

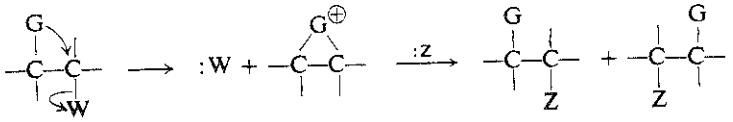
تدعى هذه المساعدة بمساعدة الجوار anchimeric assistance.

تقوم الزمرة المجاورة في إعادة الترتيب بحمل الالكترونات إلى كربون معوز الكترونياً حيث تستقر عنده. وقد يحدث احياناً أن تقوم زمرة بجلب الكترونات وبعدها تعود إلى حيث أتت. وهذا يسبب ما يدعى بتأثيرات الزمرة المجاورة neighboring group effects: أي التأثيرات الجزيئية الداخلية التي تؤثر في التفاعل عبر تحرك يقع ضمن البعد الرابط.

تتضمن تأثيرات الزمرة المجاورة العملية الأساسية نفسها بوصفه إعادة ترتيب. يوجد في كثير من الحالات إعادة ترتيب ولكنها مختفية، وإن ما نراه ظاهرياً يمكن أن يكون ما يلي :



ولكن يمكن أن يكون ما يحدث فعلاً هو ما يلي:



I

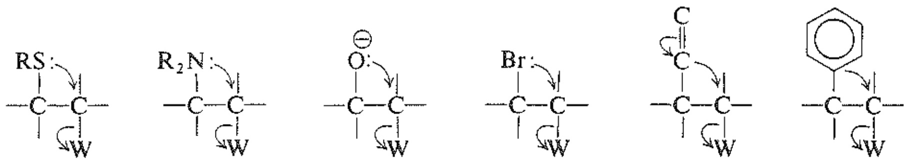
تهاجم الزمرة المجاورة، التي تقوم بدور نوكليوفيل داخلي الكربون الموجود عند مركز التفاعل؛ تخرج الزمرة المغادرة ويتشكل مركب متوسط جسري (I) يكون كاتيوناً، يتعرض لهجوم نوكليوفيل خارجي معطياً المنتج. تتعين الكيمياء الفراغية الكلية بالطريقة التي يتشكل بها الأيون الجسري وبالطريقة التي يتفاعل بها، وهي تختلف نموذجياً عن الكيمياء الفراغية التي لوحظت في حالة الهجوم البسيط الذي يقوم به نوكليوفيل خارجي.

رأينا في اعادة ترتيب 3-برومو-2-البوتانول مثالاً نموذجياً على هذه الكيمياء الفراغية غير المألوفة. وجد أن العملية الأساسية هي نفسها كما في إعادة الترتيب وهي الهجوم النوكليوفيلي الجزيئي الداخلي (2،1). وفي الحقيقة فقد حدثت هنا إعادة ترتيب حيث لوحظ في نصف الجزيئات المتشكله هجرة البروم من إحدى ذرات الكربون إلى ذرة الكربون المجاورة.

غير أنه لوحظ شيء ما فضلاً عن الكيمياء الفراغية. فإذا ساعدت الزمرة المجاورة في إخراج الزمرة المغادرة أي قدمت لها مساعدة الجوار، فإنه يمكن تسريع التفاعل تسريعاً هائلاً أحياناً. وهكذا يمكن الكشف عن مشاركة الزمرة

المجاورة بنوع خاص من الكيمياء الفراغية أو بالسرعة غير العادية للتفاعل وأحياناً بكليهما معاً.

إذا كان على الزمرة المجاورة أن تشكل كاتيوناً جسرياً، فإن عليها أن تملك الكترونات لتشكيل رابطة إضافية. وقد تكون هذه أزواج الكترونات غير المشترك بها في ذرات مثل الكبريت أو الآزوت أو الأكسجين أو البروم. أو الالكترونات π في الرابطة المزدوجة أو في الحلقة، أو حتى الالكترونات σ في بعض الحالات.



تتنافس الزمرة المجاورة عند هجومها النوكليوفيلي مع جزيئات خارجية تكون غالباً نوكليوفيلات أقوى كثيراً منها وحتى الآن يبين الدليل بوضوح أن الزمرة المجاورة تتمتع بفضل قوتها النوكليوفيلية بمزية عظيمة جداً على النوكليوفيلات الخارجية. لماذا ؟ الجواب بسيط تماماً. وهو لأنها موجودة هناك.

توجد الزمرة المجاورة هناك، أي في الجزيء نفسه، وتكون موجودة في موضع خاص استعداداً للهجوم. إلى جانب هذه المزية للزمرة المجاورةتوجد المزايا التي تحدثنا عنها سابقاً مثل التركيز الفعال وأنتروبية التنشيط المفضلة ونقص التداخل الناتج عن جزئيات المذيب. تحدث إعادة التنظيم الالكتروني أي التغيرات في التراكب والمرافقة للتفاعل دون شك بسهولة أكبر في الحمل الحلقية. من الواضح أن تأثير الزمرة المجاورة هو تأثير سمفوري، ومن النوع الأكثر بساطة. ووفقاً لهذا التأثير فقد أصبحت الركيزة والكاشف جزءٍ من الجزيء نفسه، وكل ماهو مطلوب لتقريبهما من بعضهما في علاقة فراغية صحيحة هو دورانهما حول رابطة كربون - كربون.

مسألة 3.29 ارسم بنية المركب المتوسط الجسري (I السابق) المتوضع من كل من الزمر الآتية فيما لو قامت بدور زمرة مجاورة. إلى أي صنف من المركبات ينتمي كل مركب متوسط ؟

(أ) $-N(CH_3)_2$	(و) $-C_6H_5$
(ب) $-SCH_3$	(ز) $-C_6H_4OCH_3$-*p*
(جـ) $-OH$	(ح) $-C_6H_4O^-$-*p*
(د) $-O^-$	(ط) $-CH{=}CH\ R$
(هـ) $-Br$	

لنلتفت الآن إلى الاستبدال النوكليوفيلي ولننظر إلى الدليل على أن مساعدة الجوار موجودة فعلاً. ولتحقيق ذلك علينا أن نتحول ليس إلى الكحولات بل إلى ركائز أخرى.

4.29 تأثيرات الزمرة المجاورة: سرعة التفاعل. مساعدة الجوار

Neighboring group effects: rate of reaction. Anchimeric assistance

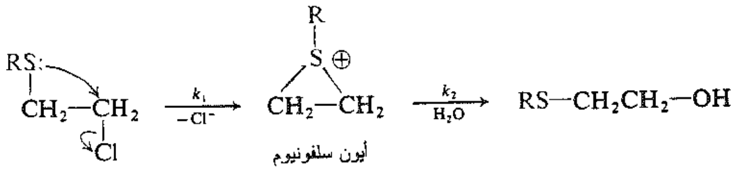
يقوم غاز الخردل (2،2′- ثنائي كلوروثنائي إتيل السلفيد) بتفاعل الحلمهة شأنه شأن هاليدات الألكيل الأخرى. غير أن هذه الحلمهة غير عادية من عدة نواحٍ: (أ) الحركية في المرتبة الأولى، بسرعة مستقلة عن الأساس المضاف؛ (ب) على الرغم من ان الركيزة أولية فإن حلمهتا أسرع كثيراً جداً من حلمهة كلوريدات الألكيل الأولية العادية.

$$ClCH_2CH_2{-}S{-}CH_2CH_2Cl \xrightarrow{H_2O} ClCH_2CH_2{-}S{-}CH_2CH_2OH$$

2،2'–ثنائي كلورو ثنائي إتيل السلفيد   2–هيدروكسي–2'–كلورو ثنائي إتيل السلفيد

صادفنا مثل هذا النوع من الحركة قبلاً في تفاعلات S_N1 وعرفنا أنه في الخطوة المعينة لسرعة التفاعل تتفاعل الركيزة تفاعلاً أحادي الجزيء مشكلة مركباً متوسطاً، يتفاعل بدوره بسرعة مع المذيب أو نوكليوفيل آخر. ولكن ما هو هذا المركب المتوسط؟ بالكاد يمكن أن يكون كربوكاتيون. يكون الكاتيون الأولي غير مستقر إلى درجة كبيرة ويصعب تشكله، ولذلك تتفاعل كلوريدات الألكيل الأولية عادة بالآلية S_N2 بدلاً من S_N1، أضف إلى ذلك أن ذرة الكبريت الساحبة للالكترونات تعمل على عدم استقرار الكربوكاتيون.

وفيما يلي مثال آخر على تأثير الزمرة المجاورة الذي يتجلى ليس في الكيمياء الفراغية بل في سرعة التفاعل، يساعد الكبريت في إخراج أيون الكلوريد مشكلاً أثناء سير التفاعل أيون سلفونيوم حلقي. وحالما يتشكل هذا المركب المتوسط فإنه يتفاعل مع الماء معطياً المنتج.



$k_2 \gg k_1$

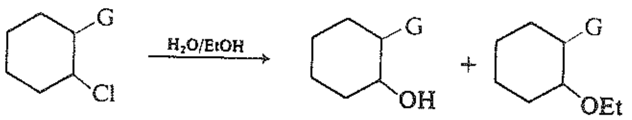
وهكذا لا يتشكل عبر التفاعل كربوكاتيون ذي كربون معوز الكترونياً وعلى درجة عالية من عدم الاستقرار، بل يتشكل بدلاً منه كاتيون يحتوي كل ذرة منه ثمانية الكترونية.

معروف عن أيونات السلفونيوم المفتوحة السلسلة R_3S^+ أنها جزيئات مستقرة. أما أيونات السلفونيوم الحلقية هنا فهي أقل استقراراً، وفعالة جداً بسبب الاجهاد الزاوي، مع ذلك فإنها تظل أكثر استقراراً وأسهل تشكلاً من الكربوكاتيونات.

الخطوة الأولى المعينة لسرعة التفاعل هي أحادية الجزيء ولكنها مشابهة للآلية S_N2، ويكون النوكليوفيل ضرورياً للمساعدة على إخراج الزمرة المغادرة كما هو الحال مع الهاليدات الأولية الأخرى.

هنا يكون النوكليوفيل جزء من الجزيء نفسه. يملك الكبريت الكترونات غير مشترك بها ويسعى للمشاركة بهذه الالكترونات، ولذلك فهو عالي النوكليوفيلية، والشيء الأكثر أهمية هنا هو توضعه بالشكل الصحيح تمهيداً للهجوم، وتكون النتيجة زيادة هائلة في سرعة التفاعل.

ويوجد برهان إضافي يدعم الإفتراض بأن تأثير الكبريت المجاور يعود إلى (مساعدة الجوار). يخضع كلوريد حلقي الهكسيل للحلمهة بمزيج (إيتانول ـ ماء) معطياً مزيجاً من الكحول و الإيتر. وكما أن تفاعلات ركائز الألكيل الثانوية تجري عادة وفق S_N1 ، فإن التفاعل هنا يجري وفق S_N1 بمساعدة نوكليوفيلية من المذيب (انظر الفقرة 9.7). فيمكن لزمرة $C_6H_5S{-}$ عل الكربون المجاور أن تسرع التفاعل بقوة فقط عندما تكون موجودة في الموقع المفروق بالنسبة للكلور. أما الكلوريد الذي يكون الاستبدال فيه مقروناً فيتفاعل بسرعة أبطأ كثيراً من تفاعل المركب غير المستبدل.



السرعة النسبية للتفاعل

G: *trans*-C_6H_5S ≫ H > *cis*-C_6H_5S
70 000 1.00 0.16

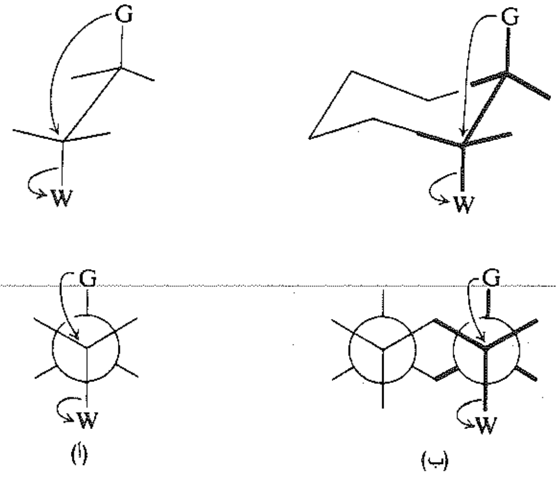
من الواضح أن زمرة السلفيد المفروقة تقدم (مساعدة جوار) قوية. لماذا لا تستطيع زمرة السلفيد المقرونة فعل ذلك؟ وجد الجواب في فحص النماذج الجزيئية. تهاجم الزمرة المجاورة الكربون من الجانب المقابل للزمرة المغادرة، شأنها في ذلك شأن النوكليوفيلات الأخرى. يستطيع الدوران حول الرابطة كربون ـ كربون في مركب مفتوح مثل غاز الخردل، أو أي من لامتخايلي 3-برومو-3-البوتانول، يستطيع أن يجلب الزمرة المحاورة إلى موقع معين تمهيداً للهجوم من الجانب الخلفي أي الجانب المضاد للزمرة المغادرة (الشكل 1.29أ). تكون المبادلات -1،2 في مشتقات حلقي الهكسان في الوضع المضاد بالنسبة لبعضها فقط عندما يشغل كلاهما مواضع محورية، ويتحقق هذا فقط في حالة المتبادلات المفروقة (الشكل 1.29ب). ومن هنا نجد أن الكلوريد المفروق فقط هو الذي يبين تأثير الزمرة المجاورة، أي (مساعدة الجوار) من الكبريت. ويتفاعل المماكب المقرون، بدون (مساعدة الجوار)، عبر التأثير التحريضي الساحب للالكترونات للكبريت، الذي يعمل على إبطاء تشكل الكربوكاتيون وكذلك سرعة التفاعل.

لننظر الآن في مثال آخر عن الحلحلة، وهو مثال عن منظومة مدروسة دراسة مستفيضة، يكون المذيب فيها حمض الأسيتيك (الذي يمثل غالباً بالصيغة HOAc)، أما الركازة فهي إحدى الركائز المألوفة لدينا قبلاً وهي إستر ألكيلي لحمض السلفونيك مثل التوزيلات ROTs، أو البروزيلات ROBs، إلخ. يؤدي فقدان أنيون السلفونات الضعيف الأساسية بمساعدة نوكليوفيلية أكثر أو أقل من المذيب، إلى توليد كاتيون، يكون جزءاً من شفع أيوني يتحد مع المذيب معطياً المنتج.

$$R{-}OTs \xrightarrow[NaOAc]{HOAc} R{-}OAc + OTs^-$$

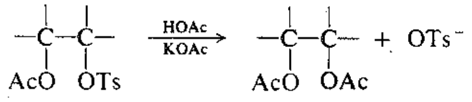
توزيلات الألكيل — أسيتات الألكيل

ويكون المنتج إستر ألكيلي لحمض الأسيتيك وهو أسيتات الألكيل. تدعى مثل هذه الحلحلة بالتحلل الأسيتيلي acetolysis، أي التشطر بحمض الأسيتيك.

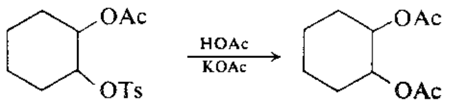


الشكل 1.29 : مساعدة الجوار. (أ) علاقة مضادة تعاكس بين الزمرة المجاورة والزمرة المغادرة مطلوبة لتحقيق الهجوم من الخلف. (ب) يمكن للمبادلات المفروقة-1،2 في مشتقات حلقي الهكسان أن تبدي علاقة تضادة.

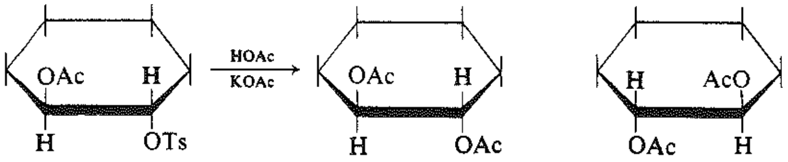
ندرس الآن حالة خاصة لركيزة ليست توزيلات فحسب، بل هي أيضاً أسيتات، تكون التوزيلات في التفاعل هي الزمرة المغادرة، أما زمرة الأسيتات القوية الأساسية فهي زمرة مغادرة فقيرة وتبقى في الجزيء دون أن تعمل شيئاً على ما يبدو. يكون منتج الحلمهة ثنائي أسيتات.



عندما تسخن توزيلات 2-أسيتوحلقي الهكسيل في حمض الأسيتيك تنتج ثنائي أسيتات المركب 1،2-حلقي الهكسان ديول غير المتوقعة. تكون المادة المتفاعلة على هيئة لامتخايلات، ويتوقف التفاعل الذي يحدث وسرعته على أي متخايل نبدأ به.

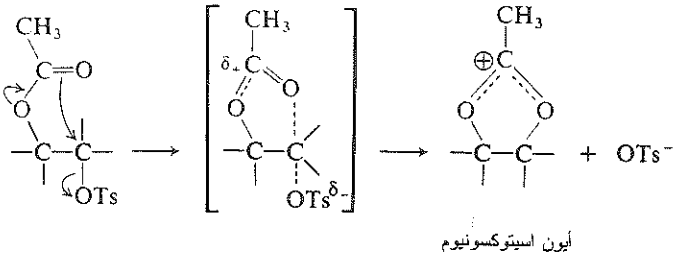


تعطي التوزيلات المقرونة بصورة رئيسة ثنائي أسيتات المفروقة. يجري التفاعل وفق مسار الاستبدال النوكليوفيلي ويكون انقلاب التشكيل مسيطراً في هذا التفاعل. غير أن التوزيلات المفروقة تعطي أيضاً ثنائي أسيتات المفروقة. من الواضح أن التفاعل يجري في حالة المماكب المفروق مع احتفاظ بالتشكيل، وهذا غير عادي بالنسبة للاستبدال النوكليوفيلي، ويعاكس ما لوحظ بالنسبة للمماكب المقرون. وفيما يلي بنيتان توضحان ماذا يحدث هنا: (أ) تعطي التوزيلات الفعالة ضوئياً ثنائي أسيتات مفروقة غير فعالة ضوئياً (الشكل 2.29)، (ب) تتفاعل التوزيلات المفروقة بسرعة أكبر بـ 800 من سرعة المماكب المقرون. نرى هنا نوعاً خاصاً من الكيمياء الفراغية وسرعة تفاعل غير عادية. وتتعلق هاتان البنيتان بتأثير الزمرة المجاورة.

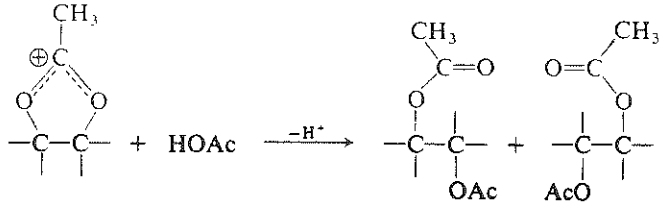


الشكل 2.29 : تحول توزيلات مفروق-2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل إلى ثنائي أسيتات راسيمية.

تحتوي الزمرة المجاورة أسيتوكسي على أكسجين بالكترونات غير مشترك بها. تساعد زمرة الأسيتوكسي عبر الهجوم النوكليوفيلي من الخلف على إخراج أنيون التوزيلات (الخطوة 1)، وتقلب أثناء فعلها هذا التشكيل عند الكربون الذي يخضع للهجوم، حيث يتشكل أيون الأسيتوكسينيوم. يتعرض هذا المركب المتوسط لهجوم نوكليوفيلي بالمذيب عند أي من ذرتي الكربون مع انقلاب في التشكيل معطياً المنتج (الخطوة 2). وتكون النتيجة احتفاظ بالتشكيل عند ذرتي الكربون في نصف عدد الجزيئات، وانقلاب في التشكيل عند ذرتي الكربون في النصف الآخر منه.



(1)



(2)

لا تستطيع التوزيلات المقرونة أن تتخذ لنفسها التهايؤ الثنائي المحوري الضروري لهجوم زمرة الأسيتوكسي من الخلف. الكيمياء الفراغية هنا عادية، ويحدث التفاعل بسرعة أكثر بطئاً من سرعة تفاعل التوزيلات المفروقة.

تبين توزيلات 2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل عند مقارنتها مع توزيلات حلقي الهكسيل غير المستبدل التفاعليات النسبية الآتية تجاه التحلل الأسيتيلي.

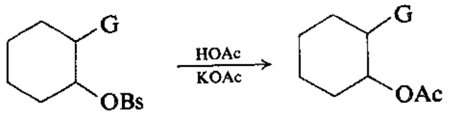
توزيلات-مقرون-2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل < توزيلات مفروق-2-أسيتوكسي حلقي الهكسيل < توزيلات حلقي الهكسيل

1.00 0.30 0.00045

وجد أن تفاعل التوزيلات المقرونة أبطأ كثيراً من تفاعل توزيلات حلقي الهكسيل، ويمكننا أن نفهم هذا حالاً، إذ أن السحب الالكتروني القوي لزمرة الأسيتوكسي يؤدي إلى إبطاء تشكل الكربوكاتيون في العملية S_N1. أما تفاعل التوزيلات المفروقة فعلى الرغم من كونه أسرع كثيراً من تفاعل متخايلتها المقرونة، فهو يظل أبطأ نوعاً ما من تفاعل توزيلات حلقي الهكسيل. ولكن هل يجب على التفاعل الذي يحظى (بمساعدة الجوار) أن يكون أسرع كثيراً من تفاعل التوزيلات غير المستبدلة التي لا تحظى بمثل هذه المساعدة؟ الجواب هو أن ذلك ليس ضرورياً. يجب ألا ننسى التأثير القطبي لمبادل الأسيتوكسي. وعلى الرغم من الآلية الشبيهة بـ S_N2، فإن الهجوم يتسم بصفة الآلية S_N1 بشكل محسوس (الفقرة 24.13)؛ ويميل عدم التنشيط بفعل السحب الالكتروني إلى تعويض التنشيط بمساعدة الجوار. تشبه التوزيلات المفروقة الكترونياً التوزيلات المقرونة، وهذا مقياس جيد يمكن بوساطته قياس مساعدة الجوار. (ستناقش هذه النقطة في الفقرة التالية).

كنا قد ذكرنا في الفقرة 24.13 أن التوجيه في فتح الحلقة المجهدة مثل أيونات الهالونيوم والإيبوكسيدات المبرتنة يشير إلى صفة محسوسة للآلية S_N1 في الحالة الانتقالية. ولكن إذا كان لتفاعل فتح الحلقة الصفة S_N1 طبقاً لمبدأ العكوسية الميكروسكوبية، فإن الأمر يجب أن يكون كذلك بالنسبة لإغلاق الحلقة كما يحدث في الهجوم الجزيئي الداخلي بزمرة الأسيتوكسي. تذكر أن خطوة إغلاق الحلقة هي الخطوة المعينة للسرعة الكلية للتفاعل.

مسألة 4.29 كيف تعلل السرعات النسبية التالية للتحلل الأسيتيلي لبروسيلات حلقي الهكسيل المستبدل في الموضع ـ 2؟ في أي حالات يوجد برهان على تأثير الزمرة المجاورة؟



السرع النسبية

G	المقرون	المفروق
Cl	1.6	5.9
Br	1.5	1250
I		2.2×10^8
H		1.2×10^4

يجب أن نلاحظ مرة أخرى التشابه الأساسي بين تأثير الزمرة المجاورة واستقرارية الكربوكاتيون الأولي بفعل الطنين (الفقرتان 13.11 و 14.11). توفر الذرة أو الزمرة المجاورة في الحالتين الالكترونات لذرة الكربون التي أصبحت معوزة الكترونياً نتيجة رحيل الزمرة المغادرة. يمكن أن تكون الالكترونات في الحالتين شفعاً الكترونياً غير مشترك به على الذرة المجاورة مثل الأكسجين أو النتروجين أو الهالوجين. تستطيع هذه الذرة في الحالتين كلتيهما أن توطن الشحنة الموجبة المتشكلة بالرغم من كهرسلبيتها بصورة أفضل من ذرة الكربون بسبب انحفاظ الثُمانية الالكترونية فيها (الفقرة 18.15) يمكن الفرق بين التأثيرين في الطريقة التي يتم بها تقديم الالكترونات إلى الجهة التي تحتاجها، مثل التراكب الجانبي للمدارات في حالة التأثير الطنيني، أو حمل هذه الالكترونات إلى المركز التفاعلي في حالة تأثير الزمرة المجاورة.

يذهب التشابه إلى أبعد من ذلك. رأينا أن التأثير الطنيني يمكن أن يتضمن ليس شفعي الالكترونات غير المشترك بهما عند ذرة مثل الأكسجين فحسب، بل أيضاً الالكترونات التي يوفرها الكربون والهيدروجين أي الالكترونات π وحتى الالكترونات σ. وسنرى عند حل المسائل في نهاية هذا الفصل أن الكربون والهيدروجين يمكنهما توفير الالكترونات في تأثيرات الزمرة المجاورة أيضاً.

لنتحول الآن إلى تفاعلات مختلفة كلياً تتضمن أنواع مختلفة من المركبات ثم نرى كيف يمكننا أن نجد نموذجاً من السلوك يشابه ما ناقشناه للتو.

5.29 الهدرجة المتجانسة. معقدات المعادن الانتقالية

Homogeneous hydrogenation. Transition metal complexes

وصفنا في الفصل 3.9 بإيجاز الهدرجة المتجانسة، وهي هدرجة الروابط الثنائية كربون ـ كربون المحفزة بمعقدات عضوية للمعادن الانتقالية. لنلق نظرة أكثر قرباً على هذا التفاعل، ونرى كيف يعمل هذا النوع من الحفازات. ونرى أيضاً مثالاً آخر على السيمفوريا.

في عام 1951 حُضِّر مركب الحديد العضوي (الفيروسين) أول مرة،و في عام 1952 وضعت صيغته. وقد استحوذ استقراره غير المتوقع على اهتمام الكيميائيين، وأطلق ثورة في مجال المعقدات العضوية للمعادن الانتقالية. تطورت نظرية آليات تفاعلات هذه المركبات غير العضوية، وهي تشبه في شكلها وسرعة نموها نظرية تفاعلات المركبات

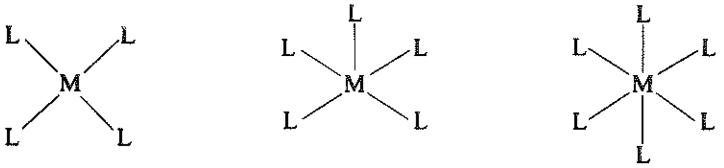
العضوية التي تعود جذورها إلى ما قبل عشرين سنة من هذا التاريخ. تعد هذه المركبات تقنياً عضوية لأنها تحتوي على الكربون. ويعود الفرق إلى العنصر الذي يتركز حوله التفاعل، هل هو المعدن الانتقالي أم الكربون.

وسواء كانت هذه المركبات غير عضوية أم لا، فإن معقدات المعادن الانتقالية هذه ذات أهمية متزايدة بالنسبة للكيميائيين العضويين بوصفها حفازات ذات قوة وانتقائية لم يسبق لها مثيل. سنهتم بها بسبب فائدتها، ولأن أسلوب عملها يلائم النموذج الأساسي للتفاعلية الكيميائية الذي توسع ليشمل فعل الأنزيمات في العضويات الحية. أي أنه توسع ليشمل الكيمياء العضوية واللاعضوية.

والآن كيف تعمل معقدات هذه المعادن؟ نبدأ كما هي العادة بدراسة بنيتها.

تملك المعادن الانتقالية بالتعريف طبقات خارجية (d وأحياناً f) تكون ممتلئة جزئياً فقط. وتمكن هذه المواضع الفارغة (أي عدم الإشباع هذا) المعادن للعمل بوصفها حفازات.

يتألف المعقد المعدني من معدن وأيونات معينة وجزيئات تدعى باللواجن ligands (من الكلمة اللاتينية ligare أي يربط) ترتبط به. يرتبط كل لاجن (L) إلى المعدن بتراكب بين المدار الفارغ على المعدن مع المدار الممتلئ على اللاجن.

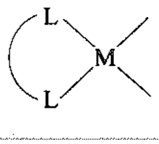


M = المعدن الانتقالي   L = اللاجن

يوجد أحياناً إلى جانب الارتباط σ الارتباط π الذي ينتج عن التراكب بين المدار الممتلئ على المعدن مع مدار فارغ على اللاجن، وهو ما يسمى بالارتباط الخلفي back-bonding. وهكذا يكون الارتباط تشاركياً، مع درجات متفاوتة من الصفة الأيونية وتتوقف على المدى الذي تساعد فيه الشحنات الموجبة والسالبة على المعدن واللاجن في ربطهما إلى بعضهما.

في بعض الجزيئات اللاجنة يوجد أكثر من ذرة تملك شفعاً من الالكترونات تتشارك مع المعدن. يملك اللاجن أكثر من موقع للارتباط، ويقال عنه أنه ثنائي التسنن bidentate وثلاثي التسنن tridentate، إلخ. يستطيع مثل هذا اللاجن، بتشكيله حلقة، أن يمسك المعدن بموقعين أو أكثر من مواقعه الرابطة (أي يمسكه بين أسنانه). يدعى الربط من هذا النوع بالتمخلب chelation (من الكلمة اليونانية chele أي مخلب).

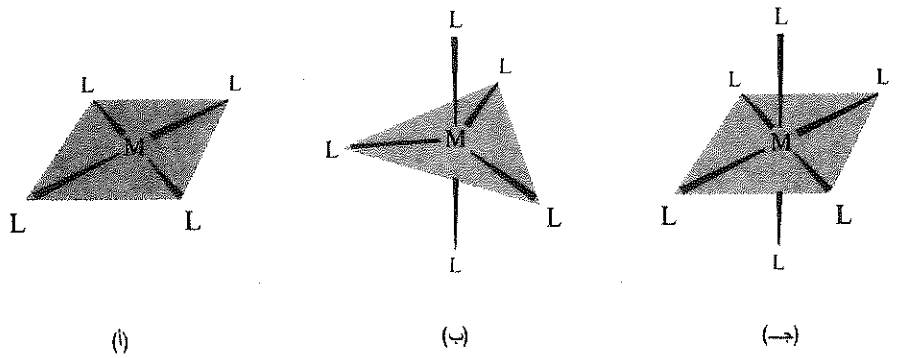
التمخلب:
يصنع أيون معقد
مستقر خاصة



يعطي التمخلب عموماً معقداً أكثر استقراراً من المعقد المتشكل بربط اللواجن المتشابهة المستقلة. نذكر من الأمثلة على تمخلب المعادن الكلوروفيل (الفقرة 1.30) والهيم (الفقرة 15.36).

يتوقف الترتيب الفراغي للمعقدات المعدنية على المدارات المستعملة في ربط اللواجن، والذي يتوقف بدوره على المعدن الذي يتضمنه المعقد وعلى عدد اللواجن التي يمسك بها. يبين الشكل 3.29 بعض الطرائق الشائعة في ترتيب

اللواجن، وبعض الطرائق المستخدمة في تمثيل التشاكيل.



الشكل 3.29 : بعض تشاكيل معقدات المعادن الانتقالية الملاحظة عموماً. (أ) المربع المستوي: أربعة لواجن (L). (ب) ثنائي هرم ثلاثي الوجوه: خمسة لواجن. (جـ) ثماني وجوه (هرمان مربعان قاعدة لقاعدة): ستة لواجن.

لا تشارك هذه اللواجن مباشرة في التفاعل المحفز، إلا أن وجودها على سطح المعدن ضروري للغاية. تستطيع هذه اللواجن، شأنها شأن المبادلات في الجزء العضوي، أن تساعد في تعيين مسار التفاعل عبر تأثيرها الالكتروني أو الفراغي، أو حبها للشحوم lipophilicity أو كيراليتها. تقوم هذه اللواجن بالعمل على استقرار المعقد وتعديل تفاعليته وجعله قابلاً للذوبان في المذيبات العضوية، وتستطيع المساعدة في تحقيق الانتقائية الفراغية في المنتج المتشكل.

وأخيراً فإنه يوجد خارج هذه الكرة التساندية أيونات معاكسة موجبة أو سالبة ضرورية لموازنة أي شحنة صافية، يمكنها أن تتوضع على معدن المعقد.

يستطيع المعدن ممارسة تأثيره الحفزي بتقريب الركيزة والكاشف من بعضهما البعض أولاً، ويمكنه تحقيق ذلك بتشكيل روابط معهما. وبهذا تصبح المواد المتفاعلة لواجن في المعقد المعدني الجديد، ويحدث ذلك غالباً بأخذها مواضع بعض اللواجن القديمة. يستطيع المعدن أثناء تشكيله لهذه الروابط أن يغير إحدى المادتين المتفاعلتين أو كليهما تغييراً عميقاً، إذ يمكنه، مثلاً، كسر الرابطة في الهيدروجين الجزيئي H_2 ثم ربط الأيونين الهجينين بوصفهما لاجنين مستقلين.

والآن يسمح المعدن للركيزة والكاشف المرتبطين به في علاقة فراغية صحيحة بالنسبة لبعضهما بالتآثر، ويحدث ذلك غالباً على عدة خطوات معطياً المنتج النهائي. يغادر المنتج بعد تشكله المعقد المعدني، ويعود هذا الأخير مرة أخرى ليبدأ دورة حفزية جديدة.

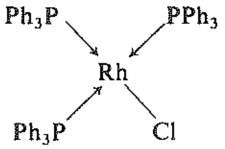
لنلق نظرة أكثر قرباً على أحد الحفازات بغية توضيح ما شرحناه قبل قليل، ثم نرى كيف يمارس تأثيره. لقد اخترنا كاشف ولكنسون Wilkonson الأكثر انتشاراً بين الحفازات المستعملة في الهدرجة المتجانسة.

يمكننا أن نتعلم من هذا المثال الوحيد الكثير عن الكيفية التي تعمل بها جميع هذه الحفازات، نتعلم من هذا المثال ليس الهدرجة فحسب، بل كثيراً من التفاعلات الأخرى أيضاً.

من المناسب بخاصة أن نبدأ بدراسة حفاز معين اكتشفه العالم الكيميائي اللاعضوي السير جيوفري ويلكنسون من الكلية الملكية في لندن (الأمبريال كوليدج). وقد حصل ويلكنسون على جائزة نوبل عن عمله في توضيح بنية الفيروسين. وكنا قد قلنا عن هذا العمل سابقاً

بأنه فتح الباب واسعاً أمام كيمياء معقدات المعادن الانتقالية.

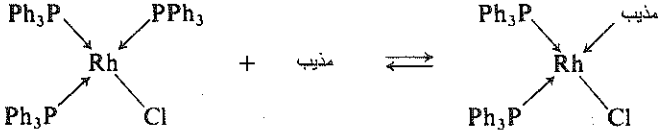
وحفاز ويلكنسون معقد لمعدن انتقالي هو الروديوم ويدعى ثلاث (ثلاثي فنيل الفسفين) كلورو الروديوم I، وصيغته $RhCl(PPh_3)_3$ حيث ترمز Ph إلى الفنيل C_6H_5. أما اللاجن فهو ثلاثي فنيل الفسفين Ph_3P. ينتمي الفسفور إلى المجموعة التي ينتمي إليها النتروجين في الجدول الدوري، وتشبه الفسفات R_3P بنيوياً الأمينات R_3N، التي تشتق بدورها من الأمونيا.



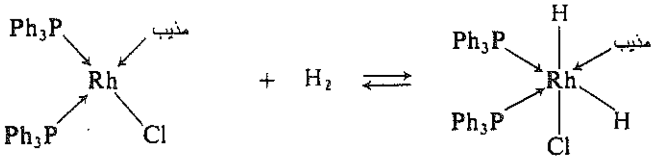
ثلاث (ثلاثي فنيل فوسفين) كلورو الروديوم (I)
حفاز ويلكنسون

تشبه ذرة الفسفور في الفسفينات ذرة النتروجين في الأمونيا والأمينات في كونها تحتوي على شفع الكتروني غير مشترك به يضفي خاصة الأساسية على هذه الجزيئات، على الرغم من أنها أضعف من أساسية قرينه النتروجيني. يتمكن ثلاثي فنيل الفسفين من الارتباط إلى الروديوم بفضل هذا الشفع الالكتروني.

يعتقد أنه في المحلول يقوم المعقد $RhCl(PPh_3)_3$ بتبادل عكوسي بين جزيء واحد من PPh_3 وجزيء من المذيب معطياً المعقد [(مذيب) $RhCl(PPh_3)_2$] يكون ارتباط جزيء المذيب فيه متقلقلاً.



والآن يقترب الحفاز ليصبح في تماس مع المواد المتفاعلة، وهي الألكنات والهيدروجين الجزيئي. يتفاعل الحفاز مع الهيدروجين مشكلاً ثنائي هيدرو المعقد $RhH_2Cl(PPh_3)_2$. تنكسر الرابطة H–H ثم يرتبط كل هيدروجين بالروديوم ارتباطاً مستقلاً. الخطوة (1).

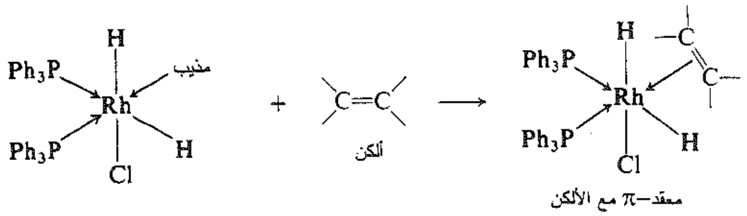


معقد ثنائي هيدريدو

(1)

يستعمل المعدن لتحقيق هذا الارتباط أحد شفوعه الالكترونية، ولهذا السبب يتأكسد إلى الروديوم ذي حالة الأكسدة III).

يتفاعل الألكن بعد ذلك مع المعقد، مزيحاً على ما يبدو جزيء المذيب، ورابطاً نفسه بالروديوم (الخطوة 2).



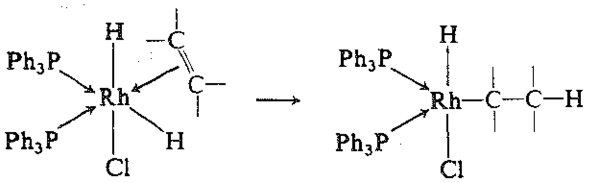
(2)

تتشكل الرابطة ألكن ـ معدن نتيجة تراكب مدار فارغ من المعدن مع السحابة الالكترونية π للألكن، ويرتبط الروديوم ليس بإحدى ذرتي كربون الألكن بل بكليهما.

يمكن أن يوجد مثل هذا الارتباط بين مركبات تحتوي على الكترونات π مثل الألكنات والعطريات، وجزيئات حمضية من أنواع متعددة مثل ايون الفضة أو الهالوجينات. وقد كشف عن مثل هذه المعقدات –π (π–complexes) طيفاً، وأمكن عزلها في بعض الحالات. وقد أشير إلى الفيروسين على أنه معقد –π، وتعود أهميته إلى الارتباط القوي بين الحديد والسحابة الالكترونية لشطر المعقد العضوي. وقد افترض التشكل العكوسي للمعقدات –π على أنه خطوة تمهيدية لتفاعل العديد من الالكتروفيلات مع الألكنات والمركبات العضوية.

تكون المواد المتفاعلة عند هذه النقطة مرتبطة بالروديوم، وتكون المرحلة مهيأة لحدوث الهدرجة. تنتقل ذرتا الهيدروجين إلى ذرتي الكربون المرتبطتين بالرابطة المزدوجة ليس في وقت واحد، بل كل منهما على حدة في تفاعلين مستقلين.

تهاجر ذرة هيدروجين من المعدن إلى إحدى ذرتي الكربون المرتبطتين بالرابطة المزدوجة (الخطوة 3).



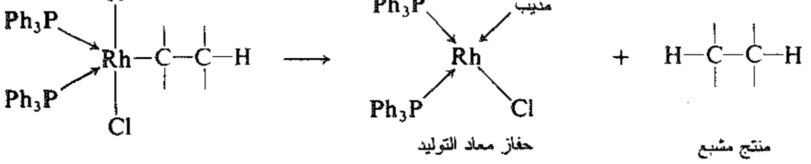
(3)

أما ذرة الكربون الأخرى المرتبطة بالرابطة المزدوجة فتصبح مرتبطة إلى المعدن برابطة σ مستقيمة، ويتشكل نتيجة ذلك ألكيل المعدن.

يمكن أن ينظر المرء إلى هذه الخطوة بعدة طرائق، نذكر منها مثلاً الإنزياح -2،1 للهيدروجين من المعدن إلى الكربون، أو إضافة الهيدروجين والمعدن إلى الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون.

ويمكن النظر إليها غالباً بوصفها انحشاراً للألكن في الرابطة معدن ـ هيدروجين. ويعد مثل هذا الانحشار للأكن في الرابطة معدن ـ لاجن خطوة مفتاحية في عمليات محفزة مهمة غير عملية الهدرجة (الفقرتان 8.29 و6.31).

يهاجر بعد ذلك الهيدروجين الثاني (الخطوة 4) من المعدن إلى الكربون، وتكون الهجرة هذه المرة إلى الكربون الذي لا يزال مرتبطاً. فتصبح إضافة الهيدروجين مكتملة، ويغادر المنتج المشبع الكرة التساندية للحفاز المعاد توليده.



(4)

(استعاد المعدن الالكترونات واستخدم في تشطر H_2 ، وأرجع إلى الروديوم الأصلي ذي حالة الأكسدة I).

تدعمت الآلية التي درسناها بقوة ببراهين من أنواع عديدة بما فيها الدراسات الحركية. وجرى الكشف عن المركبات المتوسطة المفترضة في المحلول، وعزلت في بعض الحالات، وصيغت بناها استناداً إلى طرائق طيفية وبخاصة NMR، الفصل 17) والتحليل بأشعة X. يتفوق الحفز المتجانس على الحفز غير المتجانس بفوائده الكثيرة، وإحدى هذه الفوائد إمكانية دراسة آليات التفاعل بسرعة باستخدام القوة التي تعطيها هذه المعرفة، فيمكن تعديل الحفز لتحقيق أشياء لم يكن تحقيقها ممكناً من قبل.

يختلف تفاعل الإضافة الذي درسناه تواً عن الإستبدال النوكليوفيلي المدروس في الفقرات السابقة، حيث يكون العنصر المركزي هنا معدناً انتقالياً بدلاً من الكربون. ولكن العامل المؤثر في الحالتين هو نفسه وهي السيمفوريا. إذ يمسك الكربون أو المعدن الإنتقالي الذرات المتفاعلة ليجعلها في مواضع معينة مناسبة لحدوث التفاعل.

ناقشنا حتى الآن الناحية التفاعلية للهدرجة المتجانسة وبينا لماذا يحدث التفاعل عموماً. تعرضنا عند دراستنا لتأثيرات الزمرة المجاورة للناحية الكيمائية الفراغية. وسنلقي الآن نظرة على الكيمياء الفراغية لتفاعل الهدرجة.

6.29 الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية اللاّتخايلية

Stereochemistry of homogeneous hydrogenatsion: Diastereoselectivity

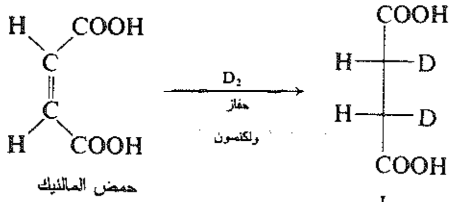
لندرس الهدرجة المتجانسة للحمض الكربوكسيلي غير المشبع حمض البوتن ديوئيك. يستعمل في عملية الهدرجة الديتريوم D_2 وليس الهيدروجين العادي. يتشكل حمض البوتان ديوئيك الحاوي على ذرتي ديتريوم.

$$\text{HOOC—CH=CH—COOH} + D_2 \xrightarrow[\text{ولكنسون}]{\text{حفاز}} \text{HOOC—}\overset{*}{\text{C}}\text{H(D)—}\overset{*}{\text{C}}\text{H(D)—COOH}$$

حمض البوتان ديوئيك — حمض (2، 3-D_2) البوتان ديوئيك

يتولد نتيجة التفاعل مركزان كيراليان، ويمكن أن نرى ببساطة أن المنتج يوجد على هيئة مركب ميزو وشفع من المتخايلات. يوجد المتفاعل أيضاً على هيئة مماكبين فراغيين، وهما شفع من المركبات الهندسية ، ويدعيان بتسميتين شائعتين هما حمض المالئيك (المماكب المقرون) وحمض الفيوماريك (المماكب المفروق).

إذا بدأنا بحمض المالئيك نحصل على حمض ميزو البوتان ديوئيك فقط، ولا نحصل على مركب راسيمي.



حمض المالئيك

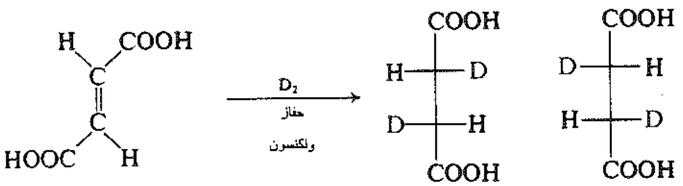
حمض مفروق—البوتن ديوئيك

I

حمض ميزو (2،3-D_2) البوتان ديوئيك

يكون التفاعل بذلك انتقائياً فراغياً بصورة كاملة (الفقرة 2.10) بما أن الإنتقائية تحدث بين منتجات لاتخايلية، فأنها تدعى بالانتقائية اللاتخايلية.

أما إذا بدأنا بحمض الفيوماريك فأننا نحصل على حمض البوتان ديوئيك الراسيمي فقط.



حمض الفيوماريك
حمض مفروق البوتان ديونيك

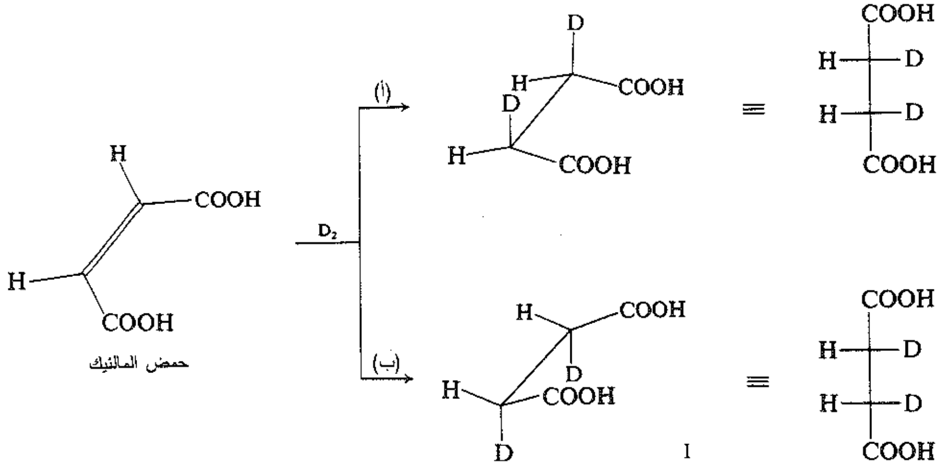
II (2*R*,3*R*) III (2*S*,3*S*)

حمض (D_2-3،2) البوتان ديونيك الراسيمي

تتفاعل المواد الأولية المختلفة كيميائياً فراغياً بطريقة مختلفة. فهي تعطي منتجات مختلفة كيميائيـاً فراغيـاً. وهكـذا لا يكون التفاعل انتقائياً فراغياً، بل نوعياً فراغياً أيضاً.

رأينا سابقاً (الفقرة 2.10) أن تفاعلات الإضافة الإنتقائية فراغيـاً تكـون علـى نوعيـن: المنـاضد *syn* والمضـاد *anti*، وهذا يتوقف على ما إذا ارتبطت الزمر المضافة إلى الوجه نفسه من الرابطـة المزدوجـة ، أو إلـى وجهيهـا المتعاكسـين: رأينا في الفصل 10 أمثلة على كل من الإضافة المناضدة والإضافة المضادة. أي نوع من الإضافة يعد هدرجة متجانسة؟

يبين تفحص البنى التي تتضمنها الإضافة أن الهدرجة بحفاز ويلكنسون يتضمن لإضافة مناضدة. لننظر إلـى أن الأمـر كذلك. فإذا بدأنا بحمض المالئيك (الشكل 4.29)، يمكننا ربط الهيدروجينين إلى الوجه نفسـه مـن الرابطـة المزدوجـة بطريقتين مختلفتين، فأما أن نحقق ذلك من القمة كما في (أ)، أو من الأسفل كمـا فـي (ب). نحصـل علـى مركـب I الذي ميزناه على أنه المنتج ميزو مهما كانت الطريقة التي نختارها.



حمض المالئيك

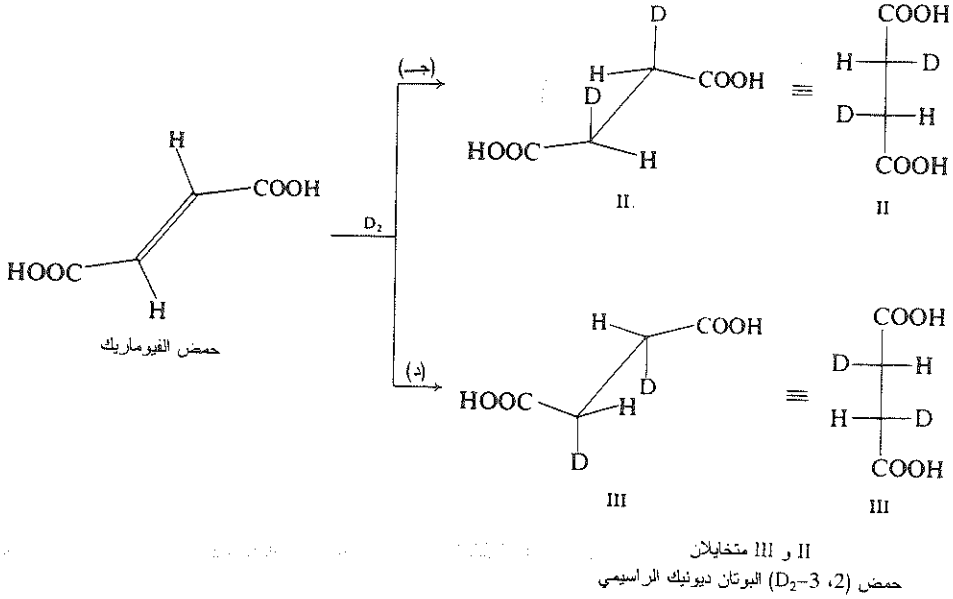
I

حمض ميزو-(D_2-3،2) البوتان ديونيك

الشكل 4.29 : الإضافة المناضدة إلى حمض المالئيك يعطي الارتباط كما في (أ) أو (ب) المنتج ميزو.

نستطيع مرة أخرى إذا بدأنا بحمض الفيوماريك (الشكل 5.29) أن نربط الهيدروجينات إلى الوجه نفسه من الرابطـة المزدوجة وفق طريقتين:

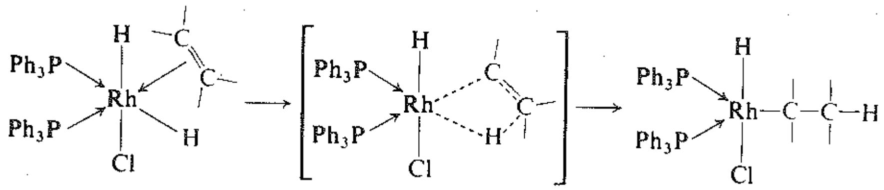
يعطي الربط من الأعلى (الطريق c) المتخايل II ، أما الربط من الأسفل (الطريـق د) فيعطـي المتخـايل III. وبمـا أن الطريقين (جـ) و (د) متكافئتان على الأرجح، مهما كانت آلية التفاعل، فإننا نحصل على المزيج الراسيمي.



الشكل 5.29 : الإضافة المناضدة إلى حمض الفيوماريك. الارتباط كما في الطريقين (جـ) أو (د) متكافئ تقريباً، ويعطي المزيج الراسيمي.

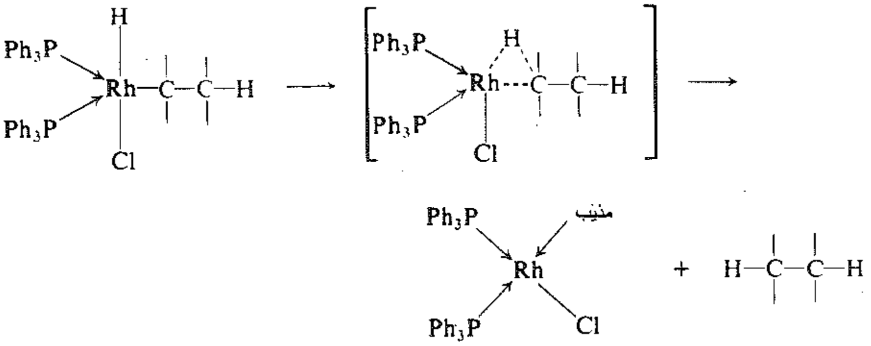
يمكن تفسير الإضافة المناضدة الكلية الملاحظة بالطريقة الآتية. يربط المعدن والهيدروجين نفسيهما في الخطوة (3) في وقت واحد إلى ذرتي كربون الرابطة المزدوجة. يرتبط المعدن والهيدروجين ببعضهما في المادة المتفاعلة بسبب موقعيهما المتجاورين.

ونظراً لتجاور المعدن والهيدروجين بسبب ارتباطهما إلى بعضهما في المادة المتفاعلة، تحدث إضافة الذرتين بالضرورة على أسس هندسية إلى الوجه نفسه من الرابطة المزدوجة. وهكذا تتضمن هذه الخطوة إضافة مناضدة.



(3)

يهاجر الهيدروجين في الخطوة (4) من المعدن إلى الكربون، ويربط نفسه أثناء ذلك إلى الوجه من الكربون المرتبط إلى المعدن. وهذا يعني حدوث هجوم من الجانب الأمامي أدى إلى الاحتفاظ بالتشكيل حول ذرة الكربون. أما الهجوم البديل من الجانب الخلفي فمستحيل ويفسر ذلك على أسس هندسية أيضاً، حيث يُمسك الهيدروجين قريباً من الوجه الأمامي للكربون بوساطة المعدن الذي يكون مرتبطاً في الحالة الانتقالية إلى كل من الهيدروجين والكربون.



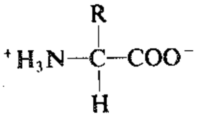
(4)

وتكون النتيجة النهائية للإضافة المناضدة في الخطوة (3) والاحتفاظ بالتشكيل في الخطوة (4) في تفاعل الهدرجة إضافة مناضدة كلية. يرتبط أحد وجهي الألكن أو وجهه الآخر إلى المعدن في معقد (معدن ـ ألكن) أولي، ويرتبط إلى ذلك الوجه الهيدروجينان كلاهما.

7.29 الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة: الانتقائية التخايلية

Stereochemistry of homogeneous hydrogenation: enantioselectivity

نتحول الآن إلى وجه آخر من وجوه الكيمياء الفراغية للهدرجة المتجانسة. ندرس مثالاً على ذلك تفاعلاً مهماً جداً من الناحية العملية، وهو اصطناع الحموض الأمينية. تعد الحموض الأمينية أحجاراً لبناء التي تتشكل منها الجزيئات العملاقة الحيوية مثل البروتينات (الفصل 36). تملك الحموض الأمينية الصيغة العامة الآتية:

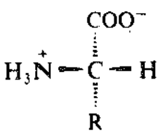


حمض أميني

تحتوي الحموض الأمينية، ما عدا الحالة الأبسط التي يكون فيها R هو الهيدروجين، على مركز كيرالي هو الكربون α- (الكربون ألفا) ولذلك يمكنها أن توجد على هيئة شفع من المتخايلات.

بما أن الحمض الأميني يحضر من ركيزة غير فعالة ضوئياً وكواشف غير فعالة ضوئياً، فإن الحمض الأميني يتشكل بالطبع من كميات متساوية من متخايلين على هيئة مزيج راسيمي.

غير أن الحموض الأمينية الطبيعية المنشأ التي تساعد في صنع البروتينات ليست راسيمية بل فعالة ضوئياً. تتشكل هذه الحموض الأمينية على هيئة متخايلة واحدة فقط. ويكون لها، فيما عدا استثناءات نادرة، التشكيل المطلق التالي وُصِّف لأسباب سنراها فيما بعد على أنه التشكيل L.

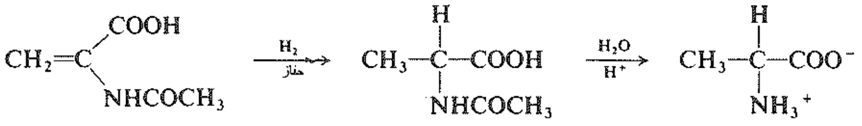


L-حمض أميني

وهكذا يحتاج المرء لتحضير بروتين اصطناعي أن يبدأ بحموض أمينية فعالة ضوئياً وذات تشكيل مناسب. فإذا صنعت الحموض الأمينية بالطرائق العادية تطلب الأمر تحليلها إلى مكونات (الفقرة 27.4) قبل استعمالها، أي أن عملية الاصطناع تتضمن خطوة غالباً ما تكون طويلة يحدث فيها ضياع نصف المادة.

من الواضح أن المطلوب اصطناع حموض أمينية تعطي مباشرة متخايلاً واحداً فقط وهو اصطناع انتقائي تخايلياً enantioselective وقد طور هذا الاصطناع الذي يقوم على الهدرجة بتحفيز متجانس منذ أن بدأ البحث في هذا المجال عام 1970.

ندرس اصطناع الحمض الأميني الألانين من مادة أولية غير مشبعة وغير كيرالية IV.



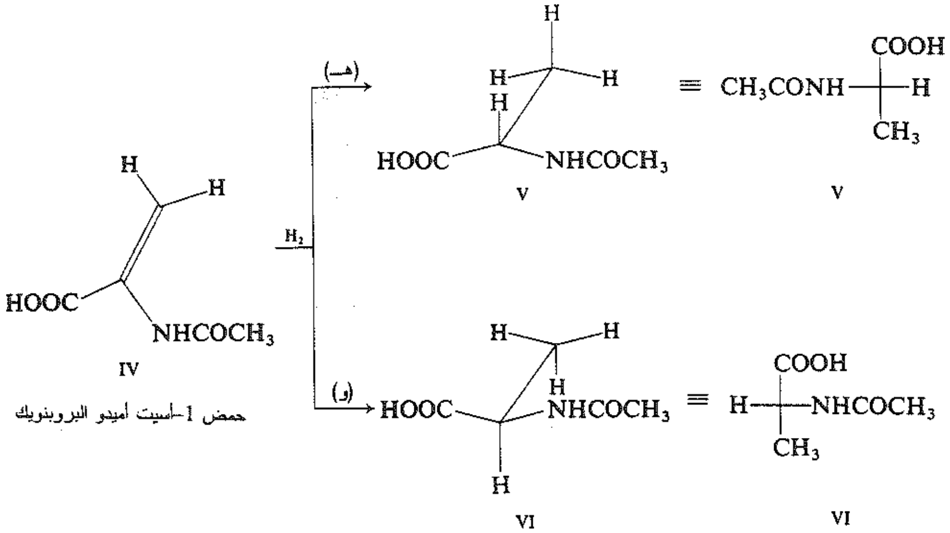
حمض 1-أسيت أميدو البروبنويك — اسيتيل الألانين — الألانين

IV

تستعمل زمرة الأسيتيل $COCH_3$– غالباً في حماية زمرة الأمينو، ويمكن إزاحتها بسهولة في الخطوة النهائية بالحلمهة. يتولد المركز الكيرالي في خطوة الهدرجة، وتتوقف طبيعة المتخايل المتشكل إلى أي من وجهي IV ينضم الهيدروجين. (يحتوي المركب IV على وجوه مولدة للتخايل، الفقرة 6.32).

يبين الشكل 6.29 أن الارتباط من الأعلى وفق الطريق (هـ) يعطي المتخايل V، أما الارتباط من الأسفل وفق الطريق (و) فيعطي المتخايل VI. يبين الاختبار أن للمتخايل V له التشكيل L وهو المماكب الذي يتشكل طبيعياً.

والآن إذا استعملنا حفاز ويلكنسون العادي غير الفعال ضوئياً الذي وصفناه قبلاً فإننا نستطيع أن نتوقع أن يكون الارتباط إلى وجهي الالكن متكافئاً على الأرجح، وهذا يعني أننا سنحصل على المزيج الراسيمي. وهذا هو ما يحدث بالضبط.



V و VI متخايلان

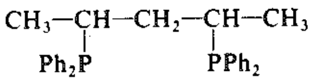
اسيتيل الألانين

الشكل 6.29 : توليد مركزي كيرالي بتفاعل إضافة إلى وجهي الرابطة المزدوجة كربون - كربون المولدين للتخايل.

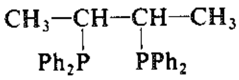
نفترض بأننا عدلنا الحفاز بغية جعله فعالاً ضوئياً. وفي هذه الحالة يمكن أن تتفاعل الكواشف المرتبطة إلى المعدن في وسط كيرالي.

وهو الكرة التساندية الكيرالية للمعدن. يمكننا أن نتوقع في شروط كهذه تشكلاً مفضلاً لأحد المتخايلين على الآخر، وهذا هو ما يدعى بالانتقائية التخايلية.

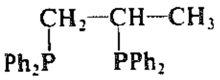
ولكن كيف يمكن للمرء صنع معقد فعال ضوئياً؟ والجواب هو بالطبع تحضير حفاز يحتوي على لاجن فعال ضوئياً. وقد طور عدد من هذه اللواجن، وكثير منها طوره برايس بوسنيش Brice Bosnich من جامعة شيكاغو. نذكر منها على سبيل المثال:



4،2-ثنائي (ثنائي فنيل فسفينو)-البنتان
سيكوفوس



3،2-ثنائي (ثنائي فنيل فسفينو)-البوتان
شيرافوس



2،1-ثنائي (ثنائي فنيل فسفينو)-البروبان
بروفوس

هذه المركبات لواجن ثنائية التسنن وتتمخلب مع الروديوم معطية حفازات فعالة ضوئياً. وقد لوحظت النتائج الحاصلة نتيجة استعمال هذه الحفازات. حضرت الحموض الأمينية وأنواع أخرى من المركبات من مركبات غير كيرالية وغير مشبعة بدرجة من الانتقائية التخايلية تنافس الأنزيمات. تصل النقاوة الضوئية في بعض الحالات إلى 100٪ تقريباً!

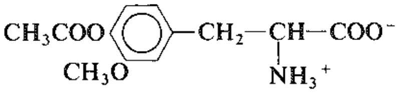
يصادف المرء عدة عبارات لها علاقة بالاصطناعات الانتقائية تخايلياً مثل النقاوة الضوئية والمردود الضوئي والفائض التخايلي. وهذا كله يعني الشيء نفسه وهو النسبة المئوية للمتخايل السائد الذي يشكل مع المكونات الأخرى ما يمكن أن يكون مزيجاً راسيمياً. تحسب هذه القيم بتقسيم التدوير الضوئي الملاحظ على تدوير المادة النقية ضوئياً ثم نضرب بـ 100.

يمكننا تصور طريقتين مختلفين تظهر فيها الانتقائية التخايلية.

يرتبط المعدن في الطريق الأول ارتباطاً مفضلاً إلى أحد وجهي الألكن أكثر من الوجه الآخر، إذ يأخذ الألكن وضعاً مناسباً في الكرة التساندية، ويتشكل معقد π- لا تخايلي واحد يكون مفضلاً على الآخر. أما الطريق الآخر فهو تشكل المعقدين π- ويكون أحدهما أكثر تفاعلية من الآخر، حيث ينتقل الهيدروجين في داخله بسرعة كبيرة ربما تعزى إلى العلاقة الفراغية بين الهيدروجين والألكن المرتبط. تقترح البراهين الحديثة في حالة واحدة على الأقل، أن التوضيح الأخير هو الأكثر صحة.

يمكن التحكم بالمتخايل المتشكل باختيار تشكيل اللاجن الكيرالي. فيعطي (R)-بروفوس [(R)-prophos] مثلاً حموضاً أمينية طبيعية تشكيلها L ويعطي (S,S)-تشيرافوس [(S,S)-chirophos] حموضاً أمينية ذات تشكيل معاكس.

تستعمل هذه الطريقة حتى على سلم صناعي للحصول مثلاً على L- دوبا [L-dopa] وهو حمض أميني يستعمل في معالجة مرض باركنسون.

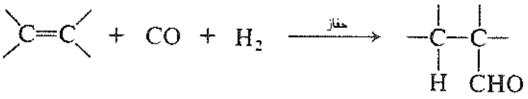


3-متوكسي-4-اسيتوكسي فنيل الألانين
L-دوبا
(التشكيل S)

وقد طورت المعقدات المعدنية لتحفز تفاعلات عديدة أخرى غير الهدرجة بانتقائية فراغية على جانب من الأهمية. وهذه هي البداية فقط. ويتطور هذا الاتجاه في البحث بخطىً واسعة.

8.29 عملية أوكسو The oxo process

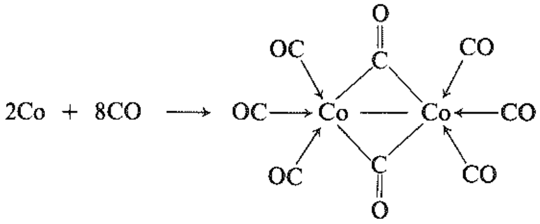
رأينا في الفقرة 6.6 أن الطريقة الصناعية المهمة في صنع الكحولات هي عملية أوكسو. تتفاعل الألكنات بوجود حفاز خاص مع أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين معطية الألدهيدات.



الدهيد

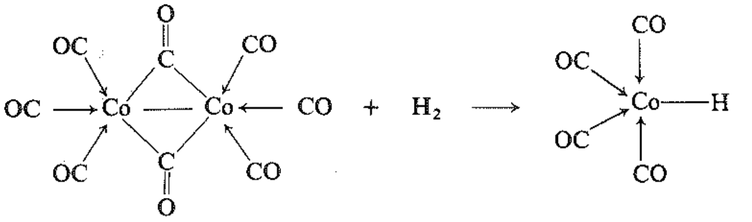
وتعطي الألدهيدات عند إرجاعها كحولات أولية.

يستعمل في تحقيق هذا التفاعل حفاز كلاسيكي هو ثماني كربونيل ــ ثنائي الكوبالت $Co_2(CO)_8$ الذي يتشكل بتفاعل الكوبالت المعدني مع أحادي أكسيد الكربون.



ثماني كربونيل ثنائي الكوبالت

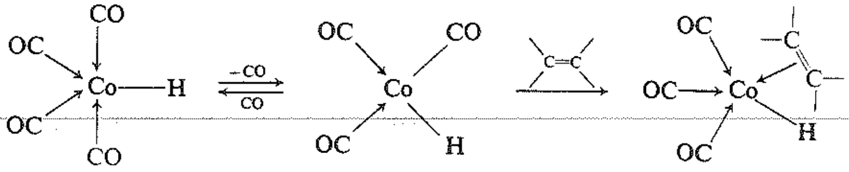
لننظر كيف يقوم هذا الحفاز بتحفيز التفاعل. يعتقد أن الخطوات الآتية تحدث أثناء عملية أوكسو. يتفاعل ثماني كربونيل ثنائي الكوبلات مع الهيدروجين (الخطوة 1) مشكلاً معقد الهيدريدو والمعقد $CoH(CO)_4$ وهو الحفاز الفعال. (وهذا المعقد ذواب في الهيدروكربونات، وهكذا فإننا نتعامل مرة أخرى مع حالة الحفز المتجانس).



(1)

ثماني كربونيل ثنائي الكوبالت　　　　هيدريدو رباعي كربونيل الكوبالت

يزيح الألكن بعد ذلك جزيئاً واحداً من أحادي أكسيد الكربون مشكلاً المعقد π- المألوف (الخطوة 2).

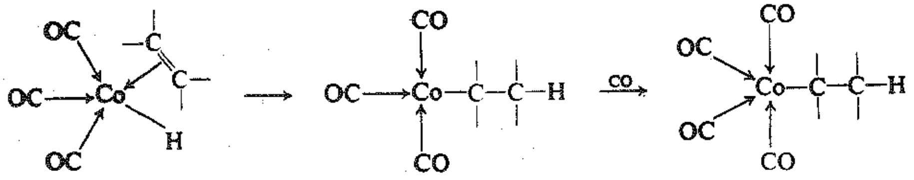


(2)

I

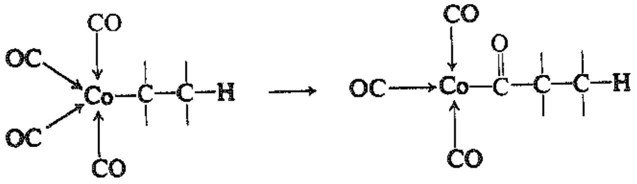
يمسك الكوبالت عند هذه النقطة الثلاث وحدات التي يجب أن تتفاعل مع بعضها بوصفها نواجس وهي الألكن وأحادي أكسيد الكربون والهيدروجين. يهاجر الهيدروجين من الكوبالت كما في الهدرجة المتجانسة إلى إحدى ذرات

كربون الرابطة المزدوجة (الخطوة 3)، وفي الوقت نفسه يضم كربون الرابطة المزدوجة الآخر نفسه إلى الكوبالت، ويتشكل ألكيل المعدن، الذي يكتسب جزيئاً إضافياً من أحادي أكسيد الكربون.



(3)

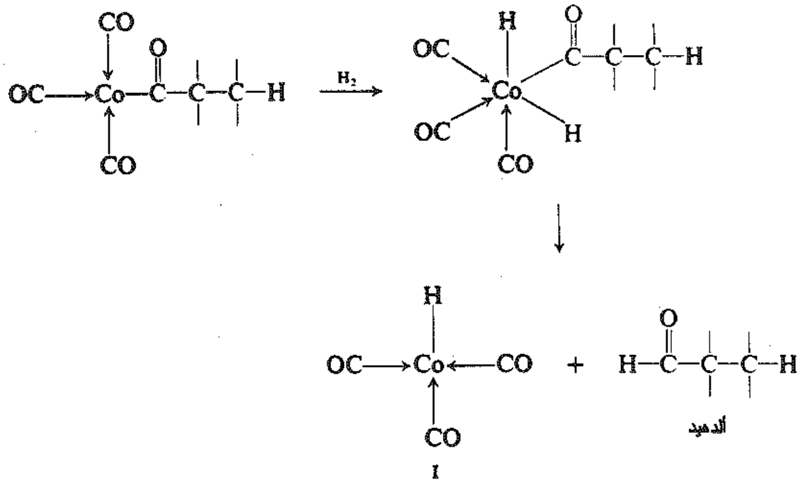
وبعد ذلك تهاجر زمرة الألكيل المتشكلة حديثاً (الخطوة 4) إلى كربون أحادي أكسيد الكربون.



(4)

والآن يمتص هيدروجين ويتشكل ثنائي الهيدريدو والمعقد (الخطوة 5).

يهاجر أحد الهيدروجينات إلى كربون الزمرة C=O مشكلاً جزيء الدهيد يغادر الكرة التساندية للحفاز المعاد توليده.



(5)

وقد وجد ويلكنسون أن المعقد $RhH(CO)(Ph_3P)_3$ الذي يشبه كثيراً حفازه في تفاعل الهدرجة، أكثر كفاءة من المعقد الكوبالتي في تحفيز عملية أوكسو. ووجد ويلكنسون عند استعماله لحفازه برهاناً على وجود خطوات مشابهة لتلك الخطوات التي أشرنا إليها قبل قليل.

نرى في عملية أوكسو أن الحفاز يمارس تأثيره بالأسلوب نفسه الذي مارسه في الهدرجة المتجانسة. سنجد عملية أخرى مشابهة في تفاعل البلمرة وفق زيغلر - ناتا Ziegler - Natta (الفقرة 6.31).

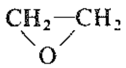
9.29 الفعل الأنزيمي Enzyme action

الأنزيمات حفازات للتفاعلات التي تتضمنها العمليات الحياتية. فهي تسرع كثيراً هذه التفاعلات وبدرجة عالية من الانتقائية. ينجز الأنزيم هذا العمل بربطه أولاً للركيزة في جيب من جزيء الأنزيم العملاق الملتف. ويتحقق هذا الارتباط بعدد من القوى منها قوى فاندرفالس، والتآثر ثنائي قطب ـ ثنائي قطب (وبخاصة الارتباط الهيدروجيني، والارتباط الايوني. وبعد أن تستقر الركيزة في وضعها الصحيح تتعرض لهجوم الكاشف، يمكن أن تكون الزمرة الوظيفية إما جزءً دائماً من جزيء الأنزيم أو جزيئاً مرتبطاً موقتاً بالأنزيم (أنظر مثالاً على ذلك في الفقرة 18.36).

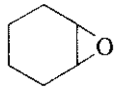
لوحظ أن التشابه مع فعل المعقدات المعدنية مذهل. يمتاز المعقد المعدني ببنية أبسط كثيراً من بنية الأنزيم، وهو يربط إليه الركيزة بقوى مختلفة. ولكن أسلوب العمل هو نفسه، وهو ربط الركيزة والكاشف في علاقة فراغية صحيحة. ينطوي فعل الأنزيم والحفز بالمعقدات المعدنية تحت مفهوم السيمفوريا.

مسائل

1. يتحول 2-كلورو الإيتانول عند معالجته بمحلول مائي مركز من هيدروكسيد الصوديوم إلى الإيبوكسيد (أكسيد الإيتيلين).



أكسيد الإيتيلين



أكسيد حلقي الهكسن

(أ) اقترح آلية محتملة لهذا التفاعل مبيناً جميع خطواته.

(ب) بين مستعملاً النماذج الجزيئية المسار الفراغي المحتمل الذي يتبعه التفاعل.

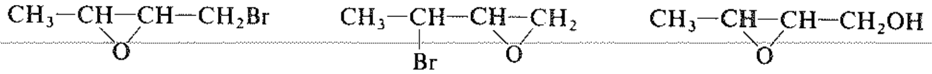
(جـ) اقترح سبباً تبين فيه لماذا يحول هيدروكسيد الصوديوم مفروق-2-كلورو حلقي الهكسانول إلى أكسيد حلقي الهكسن بينما يحول المماكب المقرون إلى منتجات مغايرة تماماً.

2. علل بالتفصيل كلاً من الملاحظات التالية:

(أ) $CH_3CHClCH_2NEt_2 \xrightarrow{OH^-} CH_3CH(NEt_2)CH_2OH$

(ب) $CH_3CHOHCH_2SEt$ أو $CH_3CH(SEt)CH_2OH \xrightarrow{HCl} CH_3CHClCH_2SEt$

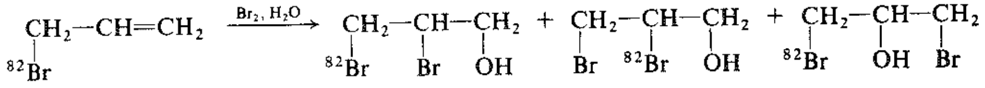
(جـ) تعطي معالجة الإيبوكسيد I أو الإيبوكسيد II بمحلول OH^- مائي المنتج نفسه III.



I II III

3. رأينا سابقاً أن بروميد الألليل يعطي عند معالجته بماء البروم بصورة رئيسة الكحول الأولي $CH_2BrCHBrCH_2OH$، ويعود السبب في ذلك على ما يبدو إلى السحب الالكتروني لذرة البروم -Br الموجودة مسبقاً في الجزيء (المسألة

12، من مسائل نهاية الفصل 9). وقد لوحظ عند قيام بروميد الألليل الموسوم بـ ^{82}Br بهذا التفاعل تتشكل المنتجات التالية:



%55 %24 %21

(أ) كيف تعلل تشكل المنتج ذي النسبة المئوية (24%) الذي يكون فيه ^{82}Br مرتبطاً بـ C–2؟

(ب) عندما يستعمل كلوريد الألليل الموسوم بصورة مشابهة يتشكل المنتج الذي يكون الوسم فيه عند C–2 بنسبة 4%.
كيف تعلل هذا الاختلاف بين الكلوريد والبروميد؟

4. يتحول كل من مقرون– ومفروق–2–برومو حلقي الهكسانول عند معالجته بـ HBr المائي إلى المنتج نفسه. ماذا تتوقع أن يكون هذا المركب؟ وكيف يمكنك تعليل تشكله من الركيزتين كلتيهما؟

5. علل لماذا تؤدي إضافة الكلور والماء إلى حمض الأوليك (حمض مقرون–9–أوكتا ديكنويك) متبوعة بالمعالجة بأساس إلى تشكل الإيبوكسيد نفسه (المماكب الفراغي نفسه)، وهو المنتج الذي تعطيه معالجة حمض الأوليك بفوق الحمض.

6. عندما يتفاعل (E)–3–متيل–2–البنتن مع CO و H_2 بوجود $RhH(CO)(PPh_3)_3$ يتشكل تريو–2،3–ثنائي متيل–1–البنتانول الراسيمي بمردود يصل إلى 95%. ما هي الكيمياء الفراغية لهذا التفاعل؟ كيف تعللها؟

7. (أ) حُضِّر ديسبارلور disparlure وهو الفيرومون الجنسي لفراشة عث الغجر بالطريقة الآتية:

$n\text{–}C_{10}H_{21}Br + HC{\equiv}CNa \longrightarrow A(C_{12}H_{22})$

$A + n\text{–}BuLi \longrightarrow B(C_{12}H_{21}Li)$

5–متيل–1–الهكسن + HBr ،فوق أكاسيد $\longrightarrow C(C_7H_{15}Br)$

$C + B \longrightarrow D(C_{19}H_{36})$

$D + H_2$ ،حفاز لندلر $\longrightarrow E(C_{19}H_{36})$

E + حمض فوق البنزوئيك $\longrightarrow$ ديسبارلور $(C_{19}H_{38}O)$
غير فعال ضوئياً

ما هي بنية الديسبارلور؟

(ب) الفيرومون الطبيعي فعال ضوئياً خلافاً للمنتج المتشكل أعلاه. تفحص بنية الجزيء وبين ما هو سبب الفعالية الضوئية. علل سبب تشكل المادة غير الفعالة ضوئياً في البند (أ).

(جـ) يوجد طريق بديل للحصول على الديسبارلور يتضمن الخطوة المتوسطة الآتية التي تجري بوجود رباعي إيزوبروبوكسيد التيتانيوم وطرطرات ثنائي الإتيل:

(Z)–2–ثلاثي ديكن–1–ول + $t\text{–}BuO_2OH \longrightarrow F(C_{13}H_{26}O_2)$

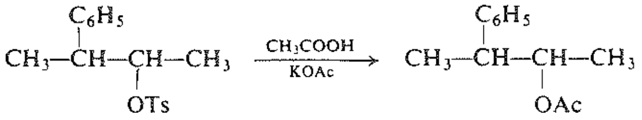
ثالثي بوتيل هيدروبيروكسيد

ما هي بنية F؟

(د) عندما يستعمل (-)-طرطرات ثنائي الإتيل في (جـ)، يكون المركب F المتشكل فعالاً ضوئياً ويعطي في النهاية (+)-ديسبارلور الطبيعي. ما هي وظيفة (-)-طرطرات ثنائي الإتيل في هذا الاصطناع؟

(هـ) (+)-الديسبارلور جاذب أكثر قوة من المادة غير الفعالة ضوئياً المتشكلة بوساطة الاصطناع (أ). كيف يمكنك بعبارات عامة تعليل ذلك؟

8. تعطي حلحلة توزيلات 3-فنيل-2-البوتيل في حمض الأسيتيك الأسيتات. وتعطي إريترو التوزيلات الراسيمية إريترو الأسيتات الراسيمية فقط، بينما تعطي تريو التوزيلات الراسيمية تريو الأسيتات الراسيمية فقط.

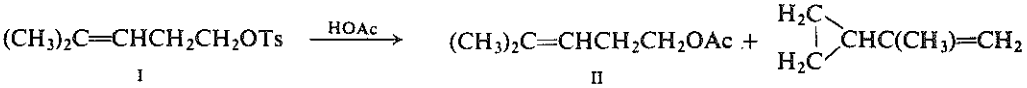


3-Phenyl-2-butyl tosylate — 3-Phenyl-2-butyl acetate

تعطي تريو التوزيلات الفعالة ضوئياً تريو الأسيتات الراسيمية (غير الفعالة ضوئياً).

(أ) علل بالتفصيل هذه الملاحظات، معطياً بنى جميع المركبات المتوسطة المقترحة. (ب) وعلى العكس من ذلك، تعطي إرتيرو التوزيلات الفعالة ضوئياً أسيتات فعالة ضوئياً. هل تتوافق هذه الحقيقة مع إجابتك على البند (أ)؟ اشرح ذلك.

9. علل بالتفصيل الملاحظات الآتية. يتفاعل المركب I مع حمض الأسيتيك بسرعة أكبر من سرعة توزيلات الإتيل بـ 1200 مرة، معطياً ليس المركب II فقط بل المركب III أيضاً.



I — II — III

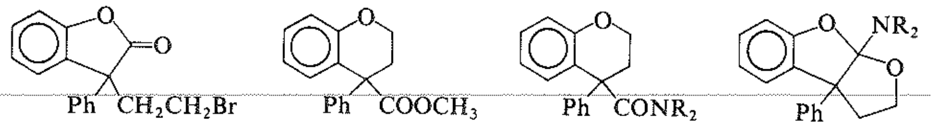
عندما يستعمل المركب الموسوم Ia، فإن المنتج II يتألف من مقادير متساوية من IIa والمركب IIb.

$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CD_2OTs$ — Ia

$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CD_2OAc$ — IIa

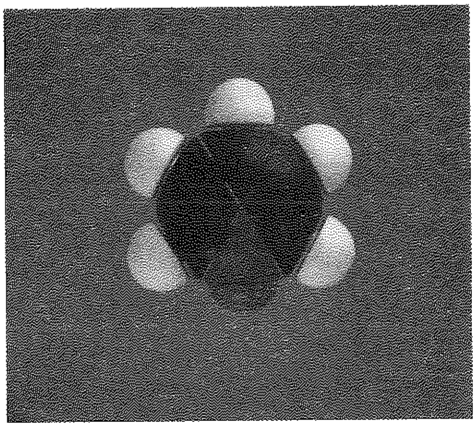
$(CH_3)_2C{=}CHCD_2CH_2OAc$ — IIb

10. تعطي معالجة IV بـ $NaOCH_3$ المنتج V؛ وتعطي معالجة IV بـ R_2NH المنتج الموافق VI. (أ) بين جميع الخطوات في الآلية الأكثر احتمالاً لإعادات الترتيب هذه.



IV — V — VI — VII

(ب) يتشكل المركب VII أيضاً من تفاعل IV مع R_2NH. كيف يتشكل المركب VII؟ ما هي الأهمية العامة لفصله؟



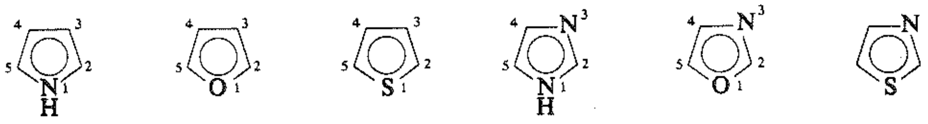
30

المركبات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic Compounds

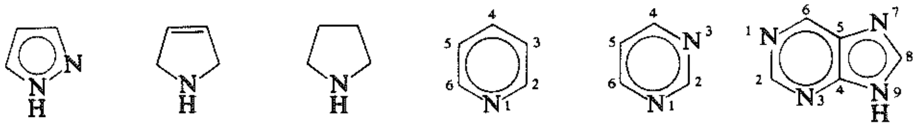
1.30 المنظومات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic systems

المركب الحلقي غير المتجانس هو المركب الذي يحتوي على حلقة متشكلة من أكثر من نوع واحد من الذرات.

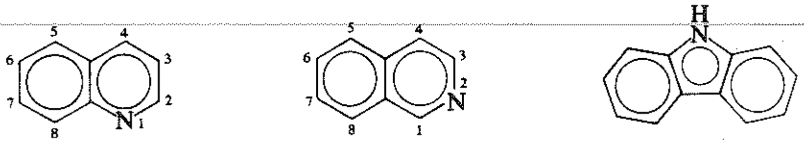
لقد كانت الحلقات في المركبات التي درسناها سابقاً ـ كالبنزين والنفتالين وحلقي الهكسانول. وحلقي البنتاديئن ـ مشكلة من ذرات الكربون فقط: تدعى مثل هذه المركبات المركبات الحلقيـة المتجانسـة homocyclic. أمـا الحلقـات التي تتضمن بالإضافة إلـى ذرة الكربـون أنواعـاً أخـرى مـن الـذرات مثـل النتروجين والأكسـجين والكـبريت فندعوهـا الحلقات غير المتجانسة مثل ذلك:



الثيازول — الأوكسازول — الايميدازول — الثيوفن — الفوران — البيرول



البورين — البيريميدين — البيريدين — البيروليدين — 3-بيرولين — بيرازول



كاربازول — ايزوكينولين — كينولين

الجدول 1.30 : المركبات الحلقية غير المتجانسة

الاسم	نقطة الانصهار °س	نقطة الغليان °س
الفوران	−30	32
رباعي هيدروالفوران	−108	66
كحول الفورفوريل		171
الفورفورال	−36	162
حمض الفوروئيك	134	
البيرول		130
بيروليدين		88
التيوفن	−40	84

الاسم	نقطة الانصهار °س	نقطة الغليان °س
البيريدين	−42	115
α-البيكولين	−64	128
β-البيكولين		143
γ-بيكولين		144
البيبريدين	−9	106
حمض البيكولينيك	137	
حمض النيكوتينيك	237	
حمض إيزونيكوتينيك	317	
الإندول	53	254
الكينولين	−19	238
إيزوالكينولين	23	243

يلاحظ، في ترقيم المواقع على الحلقات أن الذرات غير المتجانسة قد أُعطيت عموما أصغر الأرقام.

لقد تعرضنا في كتابنا لعدد كبير من المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل الأنهيدريدات الحلقية (الفقرة 9.20 والإيميدات الحلقية (الفقرة 14.20)؛ واللاكتونات (الفقرة 15.20) واللاكتامات (المسألة 10.22)؛ والأسيتالات الحلقية للكحولات ثنائية الهيدروكسيل (المسألة 15 من مسائل نهاية الفصل 18)؛ والمذيبات مثل الديوكسان ورباعي هيدروالفوران (الفقرة 18.13). وفي جميع هذه الحالات كانت كيمياء هذه المركبات جوهرياً نفس كيمياء مماثلاتها ذات السلاسل المفتوحة.

إن الإيترات التاجية crown ethers (الفقرة 19.13) هي، بالطبع، مركبات حلقية، غير متجانسة، وقد وجدنا فيها توافر الخاصة العامة للإيترات ـ أي مقدراتها على تذوب الكاتيونات ـ وقد اكتسبت هذه الجزيئات أهمية خاصة، نظراً لكونها ليست فقط حلقات، بل حلقات ذات مقاس خاص. كما درسنا باختصار شديد في الفقرة 14.22، عدة مركبات حلقية غير متجانسة للنتروجين، فقط من حيث الخواص التي تشترك فيها مع الأمينات الأخرى: الأساسية.

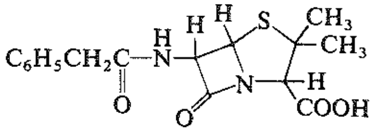
صادفنا أيضاً حلقات ثلاثية الأضلاع غير متجانسة، ذات تفاعلية عالية بسبب إجهاد الحلقة مثل: الأيبوكسيدات (الفقرتان 20.13 و14.24) والأزيريدينات aziridines (الفقرة 6.22)؛ أو المركبات المتوسطة المهمة التي تتلاشى بسرعة مثل أيونات الهالونيوم الحلقية cyclic halonium ions (الفقرات 13.9، و2.10، و2.29) وأيونات السلفونيوم الحلقية (الفقرة 4.29).

استعملت المركبات المتوسطة الحلقية غير المتجانسة كثيراً في الاصطناع العضوي بوصفها زمر واقية protecting group وهي سهلة التوليد وعند انتهاء وظيفتها تزال بسهولة. لقد رأينا مثالين عليها: الإدخال المؤقت لزمرة الكربوكسيل ضمن الحلقة 2-أوكسازولين (الفقرة 6.25)، والتشكل المؤقت لإيترات ولإسترات رباعي هيدروالبيرانيل tetrahydropyranyl، المقاومة للقلويات، لكنها تنشطر بسهولة بالحموض (الفقرة 19.18 والمسألة 15 من مسائل نهاية الفصل 20).

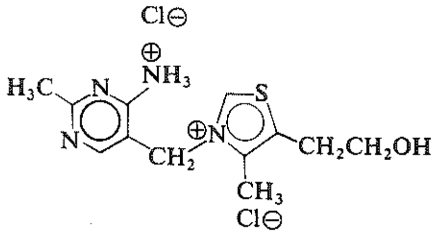
تصادف المركبات الحلقية غير المتجانسة كثيراً في العالم الحيوي، وهذا ما سنراه في الفصول الأخيرة من هذا الكتاب.فالكربوهيدرات هي حلقات غير متجانسة، ومثلها اليخضور الذي يجعل أوراق النبات خضراء، والهيم الذي يجعل الدم أحمراً، وهما المسؤولان عن الحياة في النباتات والحيونات. وتشكل الحلقات غير المتجانسة مواقع التفاعل في العديد من الأنزيمات وتميمات الأنزيمات coenzymes. وأخيراً فإن الوراثة تتعلق بالارتباط التسلسلي الخاص لست حلقات غير متجانسة مع الحموض النووية غير المتجانسة.

لا يمكن في هذا الفصل دراسة سوى عدد قليل من المنظومات الحلقية غير المتجانسة العديدة. ومن بين المركبات الحلقية غير المتجانسة الأكثر أهمية والأكثر منفعة نورد تلك التي تمتلك خواصاً عطرية والتي سوف نركز اهتمامنا على دراسة بعضها وبشكل خاص على دراسة صفاتها العطرية.

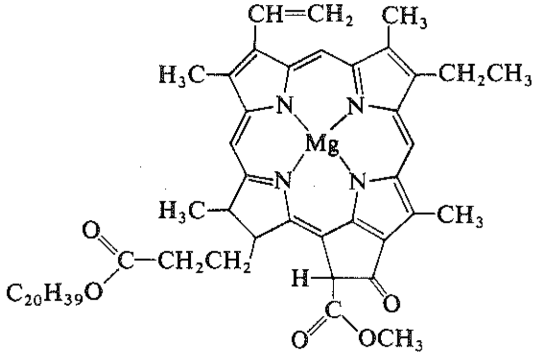
نستطيع أن نكون تصوراً عن أهمية ـ وكذلك تعقيد ـ المنظومات الحلقية غير المتجانسة من الأمثلة التالية، إضافة إلى الهيم heme (الفقرة 15.36) والنيكوتين أميد أدينين ثنائي النوكليوتيد (الفقرة 15.36)، و أوكسي توسين oxytocin (الفقرة 8.36).



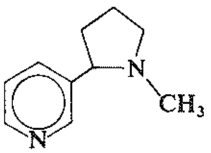
بنسلين G
مضاد حيوي



تيامين
فيتامين B_1
عامل مضاد البري-بري



اليخضور-a
صباغ النباتات الخضراء.
محفز الاصطناع الضوئي

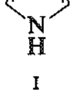


نيكوتين
قلويد التبغ

FIVE - MEMBERED RINGS الحلقات خماسية الأضلاع

2.30 بنية البيرول والفوران والتيوفن Structure of pyrrole, furan,and thiophene

يعد البيرول والفوران والتيوفن من أبسط المركبات الحلقية غير المتجانسة حيث يحتوي كل منها على ذرة واحدة مخالفة.



I
البيرول

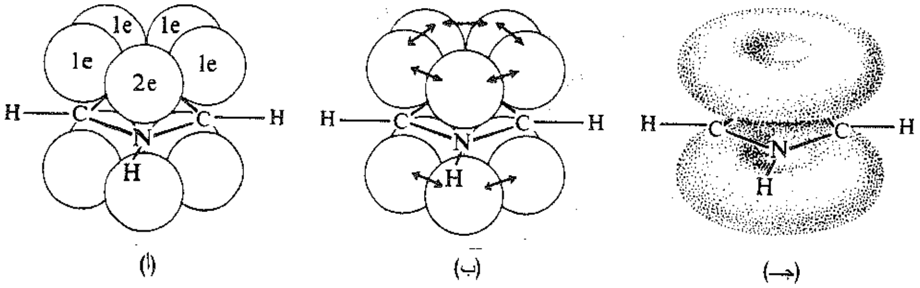
II
الفوران

III
التيوفن

واستناداً للبنى شائعة الاستعمال I وII وIII نستطيع أن نتوقع أن كل من هذه المركبات يتمتع بخواص الديئـن diene المترافق وخواص الأمين أو الإيتر أو السلفيد. إن هذه الحلقـات غـير المتجانسـة لا تمتلـك الخـواص المتوقعـة باسـتثناء محدود لتفاعلات الإضافة، فمثلاً: لا يخضع التيوفن للأكسـدة المميزة للسـلفيدات؛ كمـا لا يمتلـك البـيرول الخـواص الأساسية المميزة للأمينات.

وبدلاً عن ذلك تقوم الحلقات غير المتجانسة ومشتقاتها الأكثر شـيوعاً بتفـاعلات اسـتبدال الكتروفيليـة كتفـاعلات النترتة والسلفنة والهلجنـة والأسـيلة وفـق فريـدل ـ كرافـت Friedel-Craft، وحتـى أنهـا تقـوم بتفـاعل رايمـر ـ تيمـان Reimer - Tiemann والاقتران بأملاح الديازونيوم. تبين قيم حرارات الاحتراق وجود استقرار طنيني إلى المدى 22 ـ 28 كيلو حريرة/مول فهي إلى حد ما أقل من الطاقة الطنينية للبنزين (36 كيلوحريـرة/مـول)، لكنهـا أكبر مـن تلـك القيـم العائدة للديئنات المترافقة (نحو 3 كيلو حريرة/مول). واعتماداً على هذه الخواص يُنظر إلى البـيرول والفـوران والتيوفـن على أنها مركبات عطرية. يبدو واضحاً أن الصيغ I وII وIII لا تمثل على نحو مرض البنى الحقيقية لهذه المركبات.

بالنظر إلى الصورة المدارية لأحد هذه الجزيئات وهو البيرول، نلاحظ أن كل ذرة من الحلقة سواء كـانت كربونـاً أم نتروجيناً مثبتة برابطة σ إلى ثلاث من الذرات الأخرى. تستخدم الذرة في تشكيلها لهذه الروابط مـدارات مـن نـوع sp^2 متوضعة في مستوي ومتباعدة عن بعضها بزواية قدرهـا 120°. تسـهم ذرة الكربـون بتقديـم الكـترون واحـد لكـل رابطة σ وبالتالي فإن كل ذرة كربون في الحلقة تكون قد تخلّت عن الكترون واحد في حين تتخلى ذرة النتروجين عـن اثنين من الإلكترونات؛ تشغل هذه الإلكترونات المـدارات *p*. إن تراكـب مـدارات *p* يعطـي السـحابات الإلكترونيـة π، واحدة فوق مستوي الحلقة وأخرى تحت مستوي الحلقة؛ تضـم سـحابات π سـتة إلكترونـات، أي السداسـية العطريـة aromatic sextet (الشكل 1.30).



الشكل 1.30 : جزيء البيرول: (أ) إلكترونـان فـي المـدار p للنتروجين: الكترون في المدار p مـن كـل ذرة كربـون. (ب) تتراكب مدارات لتشـكل الروابط π. (جـ) السـحابتان الإلكترونيتـان فـوق سـطح الحلقـة وتحتهـا؛ فـالمجموع سـتة إلكترونـات π إنهـا السداسية العطرية.

يؤدي عدم توضع إلكترونات π إلى استقرار الحلقة. ونظراً لكون حرارة احتراق البيرول منخفضة وغير عاديـة؛ فهـو يميل لإنجاز تفاعلات تحافظ فيها الحلقة على استقرارها. لذا فهو يخضع لتفاعلات الاستبدال.

تشتمل السحابة π على الزوجين الإضـافيين مـن إلكترونـات النتروجين المسـؤولين عـن الصفـة الأساسـية المعروفـة لمركبات البيرول وهذه الإلكترونات غير متاحة ليتشارك بها هذا الجزيء مع الحموض. وخلافاً للعديـد مـن الأمينـات، يُعد البيرول أساساً ضعيفاً جداً ($K_b \sim 2.5 \times 10^{-14}$). وللسبب نفسه توجد كثافة إلكترونية عالية في الحلقـة وهـو الأمـر الذي يجعل البيرول ذا تفاعلية مفرطة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية: فهو يقوم بتفاعلات مثل النـترزة والاقـتران

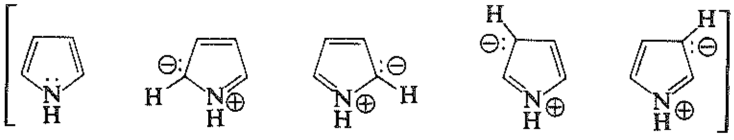
مع أملاح الديازونيوم. وتعد هذه التفاعلات سمة مميزة لمشتقات البنزين الأكثر تفاعلية والفينولات والأمينات.

لهذا يبدو من الأفضل تمثيل البيرول بالصيغة IV، التي تمثل فيها الدائرة السداسية العطرية.

IV

البيرول

ماذا تعني الصيغة IV بدلالة البنى التقليدية القائمة على الرابطة التكافؤية؟ نستطيع النظر إلى البيرول على أنه هجين لمجموعة البنى V - IX. ويُدل على منح الالكترونات للحلقة من قبل النتروجين بالبنى الأيونية التي يحمل فيها النتروجين الشحنة الموجبة في حين تحمل ذرات الكربون في الحلقة الشحنة السالبة.

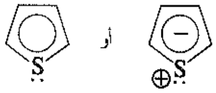


V VI VII VIII IX

البيرول

يملك الفوران والتيوفن بنيتين مشابهتين لبنية البيرول. يحمل النتروجين في البيرول ذرة هيدروجين في حين يحمل الأكسجين أو الكبريت في مدار من المدارات sp^2 شفع غير مشترك به من الالكترونات. كما هو الحال في النتروجين توفر ذرة الأكسجين أو ذرة الكبريت إلكترونين للسحابة π؛ ونتيجة لذلك تسلك هذه المركبات أيضاً سلوك مشتقات البنزين ذات التفاعلية العالية.

الفوران



التيوفن

3.30 مصدر البيرول والفوران والتيوفن Source of pyrrole, furan, thiophene

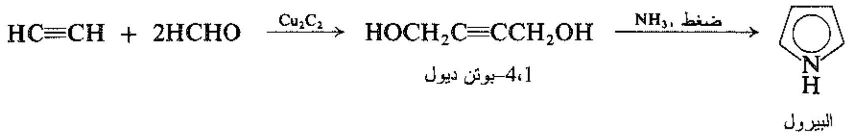
يوجد البيرول والتيوفن بكميات صغيرة في قطران الفحم. وأثناء التقطير التجزيئي لقطران الفحم يُجمع التيوفن (نقطة الغليان 84°س) مع البنزين (نقطة الغليان 80°س)؛ ولذلك يحتوي البنزين العادي على نحو 0.5% من التيوفن. يجب أن يعالج هذا المزيج معالجة خاصة إذا كان المطلوب هو الحصول على بنزين خال من التيوفن.

يمكن أن يُصطنع التيوفن صناعياً بتفاعل نظامي البوتان والكبريت في درجة مرتفعة من الحرارة.

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 + S \xrightarrow{560°\text{س}}$$ $$+ H_2S$$

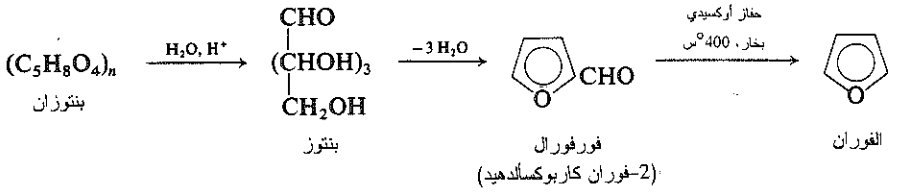
نظامي البوتان   التيوفن

ويصطنع البيرول بعدة طرق. مثلاً:

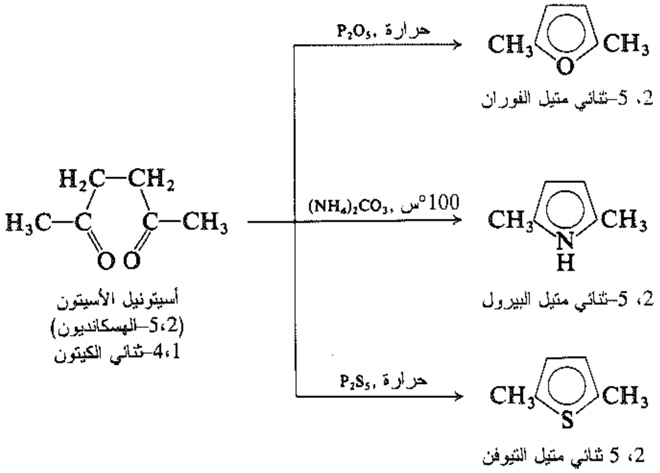


إن حلقة البيرول هي الوحدة الأساسية في منظومة البورفيرين porphyrin، التي توجد في اليخضور مثلاً (الفقرة 1.30) وفي الهيموغلوبين (الفقرة 15.36).

يُحضر الفوران بسهولة عن طريق نزع الكربلة decarbonylation (حذف أحادي أكسيد الكربون) من الفورفورال (فورفورالدهيد)، الذي يحصل عليه بمعالجة قشور الشوفان، أو أكواز الذرة، أو قشور الرز بحمض كلوريد الهيدروجين الساخن. ففي التفاعل الأخير ، تتحلمه البنتوزانات pentoses (متعدد البنتوزيدات) لتعطي البنتوزات، التي تخضع بدورها لنزع الماء والتحلق مشكلة الفورفورال.



تُحضر بعض مشتقات البيرولات المستبدلة والفورانات والتيوفنات من الحلقات غير المتجانسة الأم عن طريق الاستبدال (انظر الفقرة 4.30)، ولكن يُحضر أغلبها من المركبات المفتوحة السلسلة عن طريق إغلاق الحلقة. مثلاً:



مسألة 1.30 اكتب الصيغ البنيوية لكل من المركبات المتوسطة في اصطناع 5,2– الهكسانديون التالي:

أسيتو أسيتات الإتيل + $NaOC_2H5$ → $A(C_6H_9O_3Na)$

$A + I_2 \rightarrow B(C_{12}H_{18}O_6) + NaI$

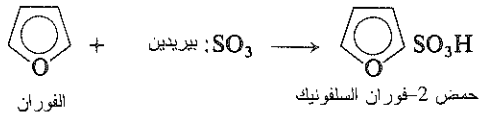
B + حمض ممدد + حرارة → 5,2– الهكسانديون + ثنائي أكسيد الكربون + إيتانول

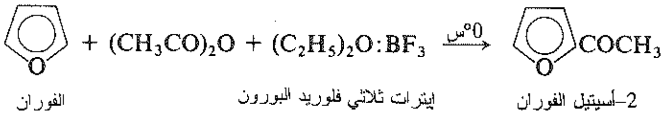
مسألة 2.30 أكتب المخطط العام لاصطناع 5,2–ثنائي فنيل الفوران، انطلاقاً من بنزوات الإتيل وأسيتات الإتيل.

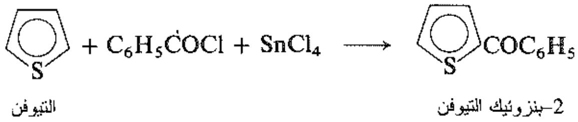
4.30 تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية في البيرول والفوران والتيوفن. التفاعلية والتوجيه

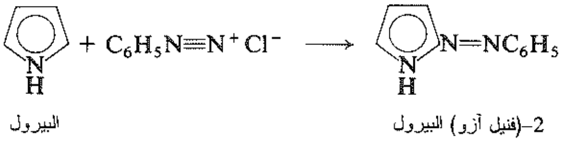
Electrophilic substitution in pyrrole,furan, and thiophene. Reactivity and orientation

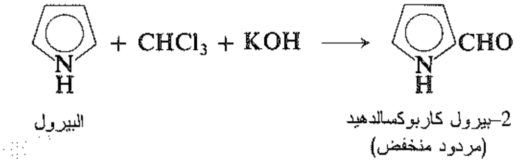
تخضع الحلقات غير المتجانسة ذات الأضلاع الخمسة. كغيرها من المركبات العطرية للنترتة والهلجنة والسلفنة والأسيلة وفق فريدل ـ كرافت. فهي أكثر تفاعلية من البنزين وتشبه بذلك مشتقاته (الأمينات والفينولات) الأكثر تفاعلية منه في خضوعها لتفاعلات مثل تفاعل رايمر ـ تيمان Reimer-Tiemann، والنترزة والاقتران بأملاح الديـازونيوم. وغالباً ما تجري التفاعلات في الموقع -2. مثلاً:





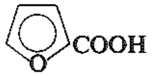






نلاحظ في بعض تلك الأمثلة تعديـلات فـي الكواشـف الإلكتروفيليـة الاعتياديـة. فالتفاعليـة لهـذه الحلقـات تسـمح باستعمال كواشف معتدلة القوة في معظم الحالات، مثل، استعمال حمض لويس الضعيف كلوريد القصديـر فـي أسـيلة فريدل ـ كرافت للتيوفن. في حين تقتضي حساسية الفوران تجاه أحماض البروتونية protic acids (حيث تنفتح الحلقة)، ومثله البيرول (حيث يتعرض للبلمرة) ضرورة تعديل كاشف السلفنة الاعتيادي.

مسألة 3.30 تتعرض حلقة الفـوران للفتـح لـدى معالجتهـا بحمـض الكـبريت: وهـي تتفـاعل انفجاريـاً تقريبـاً مـع الهالوجينات. فسّر الحقيقة التي تشير إلى أن حمض 2-الفوروئيك 2-furoic acid يمكن أن يسلفن (في الموقع -5) بمعالجته بحمض الكبريت المدخن، ويمكن أن يُبروم (في الموقع -5) بمعالجته بالبروم في الدرجة 100°س.

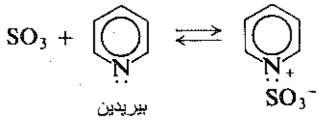


حمض 2-الفورونيك

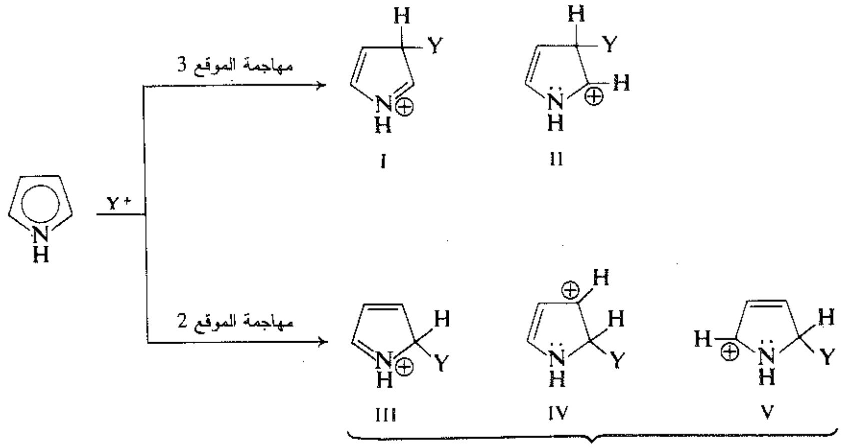
مسألة 4.30 يتحول 4,2-ثنائي متيل-3-بيرول كاربوكسيلات الإتيل إلى مركب صيغته $C_{19}H_{26}O_4N_2$ لدى معالجته بالفورم ألدهيد وحمض. ماهي البنية الأكثر احتمالاً لهذا المنتج؟ وكيف تشكل؟ (إرشاد : انظر الفقرة 7.31).

مسألة 5.30 ما هي المنتجات المتوقعة عند معالجة الفورفورال (2-فوران كاربوكسالدهيد) بمحلول مائي مُركز من NaOH؟

مسألة 6.30 يُذاب ثلاثي أوكسيد الكبريت في البيريدين «الأمين الثالثي» مشكلاً ملحاً. بيّن كافة الخطوات التي تتضمنها الآلية الأكثر احتمالاً لسلفنة المركب العطري بهذا الكاشف.



في دراستنا للاستبدال الإلكتروفيلي العطري (الفقرة 17.15) وجدنا أنه باستطاعتنا تفسير التوجيه على الحلقة بالاعتماد على القاعدة التالية: يُعد ارتباط الكاشف الإلكتروفيلي بالحلقة العطرية الخطوة الضابطة، التي تجري على نحو يقود إلى تشكل الكاربوكاتيون المتوسط الأكثر استقراراً. لنطبق هذا المنحى على تفاعلات البيرول.



الأيون الأكثر استقراراً

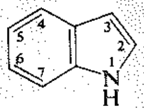
تعطي مهاجمة الموقع 3 كاربوكاتيوناً، وهو هجين للبنيتين I وII. في حين ينجم عن مهاجمة الموقع 2 كاربوكاتيوناً أيضاً ولكنه في هذه الحالة هجين ليس فقط للبنيتين III وIV (المشابهتين لـ I وII) وإنما للبنية V أيضاً؛ فالاستقرارية الإضافية التي تبديها البنية V تجعل هذا الأيون الأكثر استقراراً.

وبالنظر إلى الموضوع من وجهة نظر أخرى نجد أن مهاجمة الموقع 2 هي الأسرع، لأن الشحنة الموجبة النامية تتوضع على ثلاث ذرات من الحلقة بدلاً من اثنتين فقط.

يتمتع البيرول بتفاعليته العالية بالمقارنة مع البنزين، وبسبب إسهام البنية III المستقرة نسبياً. ففي البنية III، تملك كل ذرة ثمانية إلكترونات؛ وتتوضع الشحنة الموجبة على النتروجين ببساطة عن طريق التشارك بأربعة أشفاع من الإلكترونات. وليس من قبيل المصادفة أن يماثل البيرول الأنيلين في التفاعلية؛ ففي كليهما تعود التفاعلية العالية إلى قابلية النتروجين للمشاركة بأربعة أشفاع من الإلكترونات.

وبأسلوب مشابه، يمكن أن يُفسّر توجيه الاستبدال في الفوران والتيوفن وكذلك تفاعليتهما العاليتين.

مسألة 7.30 يُمثّل الإندول الحلقي غير المتجانس بالصيغة VI. يوجد الإندول في قطران الفحم وفي زهر البرتقال.



VI

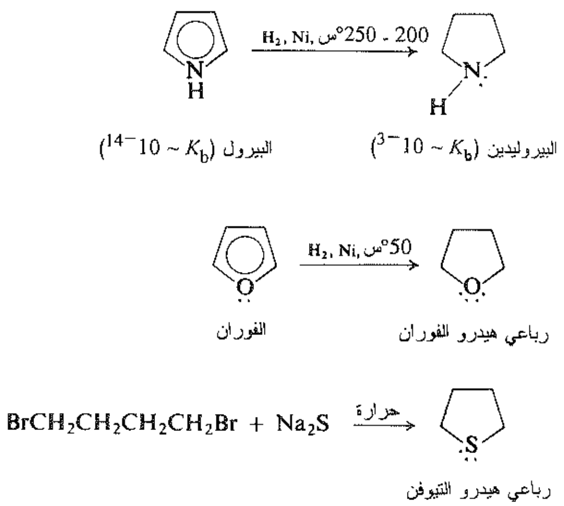
الأندول

يقوم هذا المركب بتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية. وبشكل خاص عند الموقع 3. فسّر (أ) الخواص العطرية للإندول. (ب) توجيه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية. (إرشاد: انظر الفقرة 21.15)

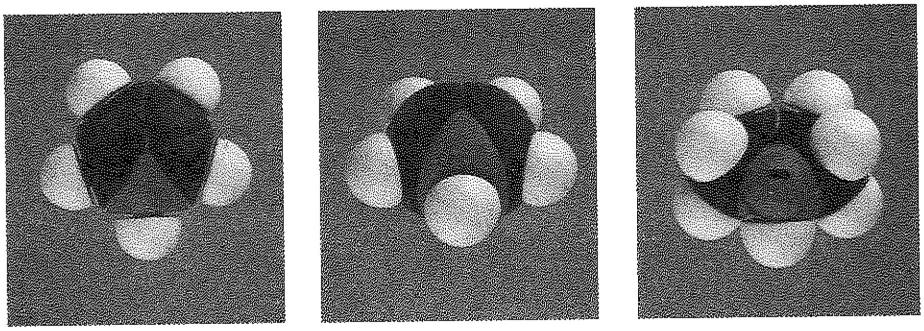
5.30 الحلقات غير المتجانسة المشبعة ذات الخمسة أضلاع

Saturated five–membered heterocycles

تحول الهدرجة الحفزية البيرول والفوران إلى المركبات الموافقة ذات الحلقات غير المتجانسة المشبعة، البيروليدين ورباعي هيدرو الفوران. ونظراً لأن التيوفن يُسمم أغلب الحفازات، لذا يُحضر رباعي هيدرو التيوفن من مركبات مفتوحة السلسلة.



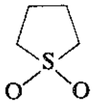
يؤدي إشباع هذه الحلقات إلى تخريب البنية العطرية وبذلك تزول الخواص العطرية. يملك كل مركب من المركبات الحلقية غير المتجانسة المشبعة خواصاً متوقعة نذكر منها: خواص الأمين الأليفاتي الثانوي، وخواص الإيتر الأليفاتي، وخواص السلفيد الأليفاتي. ولما كان هناك زوجان من الإلكترونات إضافيان من النتروجين متاحان الآن للمشاركة بهما مع الحموض، لذا فإن للبيروليدين ($Kb \sim 10^{-3}$) نفس الأساسية النظامية التي يتصف بها أمين أليفاتي. إذ تؤدي هدرجة البيرول إلى زيادة القوة الأساسية بمقدار 10^{11} مرة (100 بليون)؛ وهكذا يتضح أن هناك تغيراً جوهرياً واضحاً قد حدث في البنية. (انظر الشكل 2.30).



(أ) (ب) (جـ)

الشكل 2.30 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي: (أ) و (ب) بيرول عطري (جـ) بيروليدين أليفاتي.
يظهر التغير الجوهري في البنية بالتغير الواضح في هيئة كل من الجزيئين. وكما نرى يملك البيرول الهيئة العطرية المميزة فهو مسطّح كالبنزين ـ ويتوافق أكبر يشبه أنيون حلقي البنتادينيل (الشكل 7.14) ، الذي هو متساوي معه إلكترونياً Isoelectronic. ومن جهة أخرى، من الواضح. أن البيروليدين أليفاتي ويشبه حلقي البنتان جداً مع وجود زوجين من الإلكترونات غير مشترك بهما في مكان إحدى ذرات الهيدروجين.

يعد رباعي هيدرو الفوران مذيباً مهماً، فهو يستعمل مثلاً: في الإرجاع بحضور هدريد الليثيوم والألمنيوم، وفي تحضير كلوريدات أريل المغنزيوم (الفقرة 4.26)، وفي البَوْرَرة الهيدروجينية hydroborations. وتعطي أكسدة رباعي هيدرو التيوفن رباعي متيلين السلفون (أو السلفولان Sulfolane). المستعمل أيضاً مذيباً لا بروتونياً aprotic (الفقرة 4.7).



رباعي متيلين السلفون
(السلفولان)

لقد درسنا البيروليدين بوصفه أميناً ثانوياً شائع الاستعمال في تحضير الإنأمينات ذات الرابطة المزدوجة (الفقرة 8.25). وتصادف حلقة البيروليدين في الطبيعة في عدد من القلويدات (الفقرة 27.4)؛ موفرة لها الأساسية التي تعطي لهذه المركبات أسماءها (شبيه القلوي).

مسألة 8.30 تبدأ أقدم عملية لاصطناع كلاً من حمض الأديبيك وسداسي متيلين ثنائي الأمين المطلوب لإنتاج النايلون-6,6 (الفقرة 7.31) برباعي هيدرو الفوران. اقترح الخطوات الممكنة لاصطناع هذه المركبات مستخدماً فقط تفاعلات كيميائية مألوفة.

مسألة 9.30 ما هي المنتجات المتوقعة لدى معالجة البيروليدين بـ:

(أ) محلول مائي من HCl
(ب) محلول مائي من NaOH
(جـ) أنهيدريد الأسيتيك
(د) كلوريد بنزين السلفونيل + محلول مائي من NaOH
(هـ)يوديد المتيل متبوعاً بمحلول مائي من NaOH
(و) معالجة متكررة بيوديد المَتيل متبوعة بـ Ag_2O ومن ثم تسخين قوي.

مسألة 10.30 وجد قلويد الهيكرين hygrine في نبات الكوكا. اقترح بنية له معتمداً على الدلائل التالية:

لا يذوب الهيكرين ($C_8H_{15}ON$) في محلول مائي من NaOH بل يذوب في محلول مائي لـ HCl. وهو لا يتفاعل مع كلوريد بنزين السلفوين بل يتفاعل مع الفنيل هيدرازين معطياً الفنيل هيدرازون. يتفاعل مع NaOI معطياً راسباً أصفر وحمضاً كربوكسيلياً ($C_7H_{13}O_2N$). تحول الأكسدة العنيفة بوساطة CrO_3 الهيكرين إلى حمض الهيكرينيك hygrinic acid ($C_6H_{11}O_2N$).

يمكن لحمض الهيكرينيك أن يصطنع وفق ما يلي:

$$BrCH_2CH_2CH_2Br + CH(COOC_2H_5)_2^{-}Na^{+} \rightarrow A(C_{10}H_{17}O_4Br)$$

$$A + Br_2 \rightarrow B(C_{10}H_{16}O_4Br_2)$$

$$B + CH_3NH_2 \rightarrow C(C_{11}H_{19}O_4N)$$

$$C + aqBa(OH)_2 + \text{حرارة} \longrightarrow D \xrightarrow{HCl} E \xrightarrow{\text{حرارة}} \text{حمض الهنكيزينيك} + CO_2$$

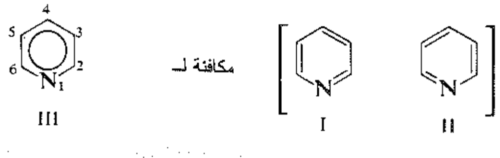
SIX - MEMBERED RINGS الحلقات سداسية الأضلاع

6.30 بنية البيريدين Structure of pyridine

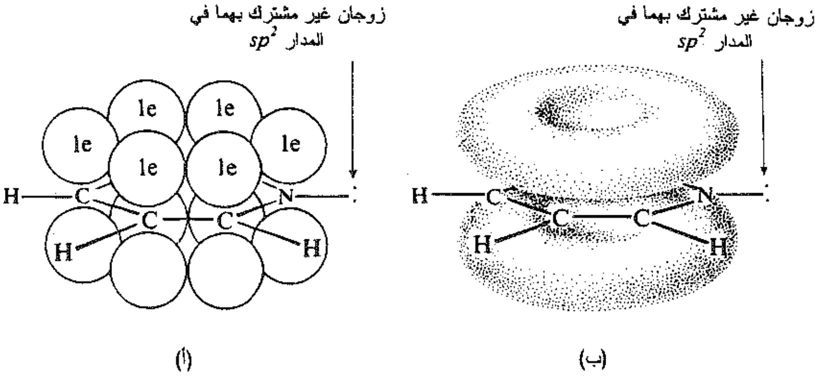
سنختار للدراسة أحد المركبات الحلقية السداسية الأضلاع وهو البيريدين.

يصنّف البيريدين بوصفه مركباً عطرياً استناداً إلى خواصه. فهو مسطح. وتشكل كل رابطتين متجاورتين فيه زاوية مقدارها 120°، والروابط الأربع كربون - كربون متساوية في الطول، وكذلك الرابطتان كربون ـ نتروجين. يقاوم البيريدين تفاعلات الإضافة لكنه يخضع لتفاعلات الاستبدال الالكتروفيلية. وتشير حرارة الاحتراق إلى وجود طاقة طنين مقدارها 23 كيلوحريرة/مول.

يمكن أن يُعد البيريدين هجيناً لبنيتي كيكوليه I Kekule structures وII، لكننا سوف نصوره بالبنية III، التي تمثل فيها الدائرة الإلكترونات العطرية الستة.



يختلف إلى حد بعيد التشكيل الإلكتروني للنتروجين في البيريدين عن النتروجين في البيرول. ففي البيريدين تبدو ذرة النتروجين مثل أي ذرة من ذرات الكربون، فهي مرتبطة مع غيرها من عناصر الحلقة بواسطة مدارات sp^2 وتقدم إلكتروناً واحداً للسحابة π. يستعمل المدار الثالث sp^2 من كل ذرة كربون لتشكيل رابطة مع الهيدروجين، في حين يحتوي المدار sp^2 الثالث من ذرة النتروجين على زوجين من الإلكترونات جاهزين للأشتراك بهما مع الحموض (الشكل 3.30).



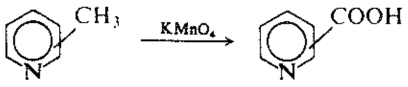
الشكل 3.30 : جزيء البيريدين. (أ) يشغل كل مدار p إلكتروناً واحداً؛ ويوجد زوجان من الإلكترونات غير مشترك بهما في sp^2 العائد للنتروجين. (ب) تتراكب المدارات p مشكلة السحابة π فوق مستوي الحلقة وتحتها؛ ويبقى زوجان من الإلكترونات غير مشترك بهما في المدار $sp2$ العائد للنتروجين.

استناداً لهذا التشكيل الإلكتروني فإن ذرة النتروجين تجعل البيريدين أساساً أكثر قوة بكثير من البيرول، وتؤثر في تفاعلية الحلقة بطريقة مختلفة تماماً كما سنرى.

7.30 مصدر مركبات البيريدين Source of pyridine compounds

يوجد البيريدين في قطران الفحم مع عدد من متيل البيريدينات. أهمها المركبات أحادية المتيل المعروفة بالبيكولينات picolines.

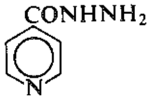
تقود أكسدة البيكولينات إلى الحصول على حموض بيريدين الكاربوكسيليك pyridinecarboxylic acids.



بيكولين (2–، 3–، أو 4–)
حمض بيريدين الكاربوكسيليك (2–، 3–، أو 4–)

إن المماكب 3– (حمض النيكوتينيك أو النياسين) هو فيتامين؛ ويستعمل المشتق الهيدرازيدي للمماكب 4– (حمض إيزو النيكوتينيك) في معالجة مرض السل (التدرن الرئوي Tuberculosis).

حمض النيكوتينيك نياسين
حمض 3–بيريدين الكاربوكسيليك
عامل مضاد–للبلاغرا



هيدرازيد حمض إيزونيكوتينيك
(إيزونيازيد)

8.30 تفاعلات البيريدين Reactions of pyridine

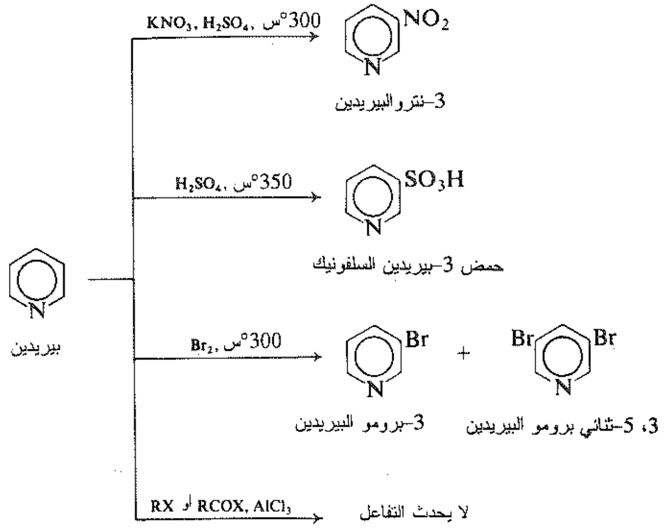
نستطيع إنطلاقاً من البنية الكيميائية للبيريدين أن نتوقع جملة من الخواص الكيميائية لهذا المركب؛ فيمكن لحلقته أن تخضع لتفاعلي الاستبدال الإلكتروفيلي والنكليوفيلي المميزة للحلقات العطرية؛ وسنركز اهتمامنا بصورة رئيسة على المسلك الذي تنتهجه ذرة النتروجين في هذه التفاعلات.

وهناك مجموعة أخرى من التفاعلات، التي يقوم فيها البيريدين بدور أساس أو نوكليوفيل، وتشمل التفاعلات التي يشترك فيها النتروجين مباشرة. والتفاعلات الناجمة عن زوجي إلكترونات غير مشترك بهما.

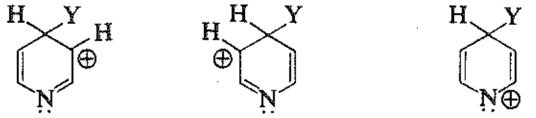
9.30 الاستبدال الإلكتروفيلي في البيريدين Electrophilic substitution in pyridine

يشبه البيريدين أحد مشتقات البنزين المخملة بشدة تجاه تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلية. فهو قابل للنترتة والسلفنة والهلجنة فقط في شروط قاسية جداً، ولا يقوم بتفاعل فريدل ـ كرافت على الإطلاق.

تحدث تفاعلات الاستبدال بصورة رئيسة على الموقع -3 (أو -β).



لنرى إذا كان باستطاعتنا تقدير التفاعلية والتوجيه استناداً إلى الأسس المألوفة لاستقرار الكاربوكاتيون المتوسط. يقود هجوم الكاشف على الموقع - 4 إلى الحصول على كاربوكاتيون هجين للبُنى I وII وIII.

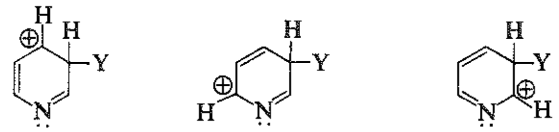


I II III

هجوم إلكتروفيلي على الموقع-4

غير مستقر (بخاصة)
يملك النتروجين ستة الكترونات

يعطي الهجوم على الموقع -3 هجيناً للبُنى IV وV وVI.



IV V VI

هجوم الكتروفيلي على الموقع-3

(يشبه الهجوم على الموقع -2 مثيله الهجوم على الموقع -4 تماماً كما يشبه الهجوم على الموقع أورتو مثيله الهجوم على الموقع بارا في سلسلة البنزين).

إن كافة هذه البنى أقل استقراراً من البنى الموافقة لها في الهجوم على البنزين، بسبب السحب الإلكتروني الذي تقوم به ذرة النتروجين. وكنتيجة لذلك، تجري تفاعلات الاستبدال في البيريدين ببطء أكثر مما هي عليه في البنزين.

لدى تفحص هذه البُنى نرى أن البنية III هي بنية غير مستقرة وبخاصة لأن ذرة النتروجين الكهرسلبية فيها تملك

فقط سداسية إلكترونية. ونتيجة لذلك. فإن الهجوم على الموقع -4 (أو الموقع -2) يكون بطيئاً بشكل خاص. في حين يجري الاستبدال بصورة مفضلة على الموقع -3.

من المهم أن نلاحظ أوجه الاختلاف بين الاستبدال في البيريدين والاستبدال في البيرول. ففي حالة البيرول، تكون البنية التي يحمل فيها النتروجين شحنة موجبة (انظر الفقرة 4.30) مستقرة بشكل خاص لأن كل ذرة فيه تملك الثمانية الإلكترونية وتظهر الشحنة الموجبة على النتروجين ببساطة بوساطة أربعة أشفاع من الإلكترونات. وتكون البنية، في حالة البيريدين، التي يحمل فيها النتروجين شحنة موجبة (III) بشكل خاص غير مستقرة، لأن النتروجين فيها يمتلك فقط سداسية إلكترونية، يشارك النتروجين بالإلكترونات بسهولة. ولكن نظراً لكون النتروجين ذرة كهرسلبية لذلك فإنه يقاوم انتزاع الإلكترونات.

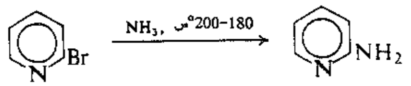
مسألة 11.30 يمكن نترتة أو سلفنة 2-أمينو البيريدين في شروط أكثر اعتدالاً من الشروط اللازمة للبيريدين نفسه؛ تجري تفاعلات الاستبدال بصورة رئيسة بالموقع -5. علل هذه الحقائق.

مسألة 12.30 نظراً لصعوبة نترتة البيريدين، فإن اصطناع 3-أمينو البيريدين عن طريق حمض النيكوتينيك هو الأكثر ملاءمة. أكتب مخططاً تمهيدياً لاصطناع 3-أمينو البيريدين من β-البيكولين.

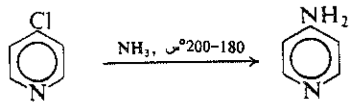
مسألة 13.30 علل ما يلي: (أ) تعطي معالجة الكينولين (الفقرة 1.30) بـ HNO_3 و H_2SO_4، 5- و8-نترو كينولينات؛ (ب) تقود أكسدة الكينولين بـ $KMnO_4$ إلى حمض 3,2-بيريدين ثنائي الكربوكسيليك. (إرشاد: انظر الفقرة 21.15).

10.30 الاستبدال النوكليوفيلي في البيريدين Nucleophilic substitution in pyridine

تشبه حلقة البيريدين هنا كما في الاستبدال الإلكتروفيلي. حلقة البنزين ذات المتبادلات الساحبة للإلكترونات بقوة. يجري الاستبدال النوكليوفيلي عملياً في الموقعين -2 و -4. فمثلاً:

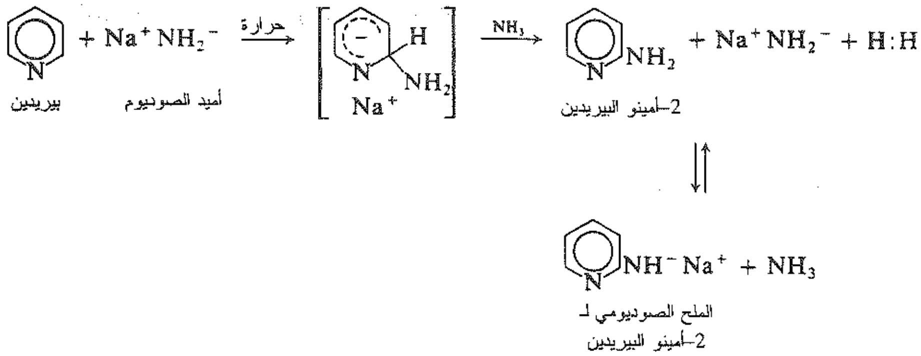


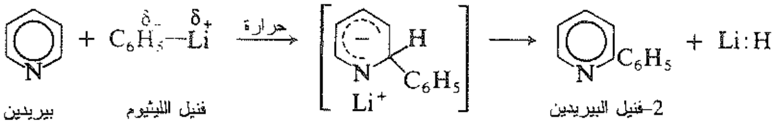
2-بيرومو البيريدين   2-أمينو البيريدين



4-كلورو البيريدين   4-أمينو البيريدين

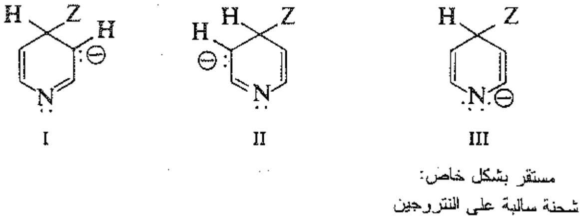
إن تفاعلية البيريدين تجاه الاستبدال النوكليوفيلي كبيرة جداً. حتى أنها قادرة على استبدال أيون الهدريد الأساسي القوي H^-: نجد بين هذه التفاعلات مثالين مهمين هما الأمينة بوساطة أميد الصوديوم (تفاعل شيشيبابين Chichibabin reaction). والألكلة أو الأريلة بوساطة مركبات الليثيوم العضوية.





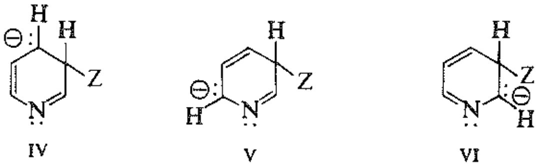
وكما رأينا (الفقرة 8.26) يمكـن للاستبدال النوكليوفيلي العطري أن يجري بآلية مماثلة تماماً لآلية الاستبدال الإلكتروفيلي. يجري التفاعل وفق خطوتين: تعين سرعة الخطوة الأولى، أي تشكل جسيم مشحون، سرعة التفاعل الكلي. يكون المركب المتوسط مشحوناً إيجابياً في تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي: في حين يكون المركب المتوسط مشحوناً سلبياً في تفاعلات الاستبدال النوكليوفيلي. تعين مقدرة الحلقة على احتواء الشحنة استقرارية المركب المتوسط والحالة الانتقالية التي تؤدي إليه، وبالتالي تعين سرعة التفاعل. ينجم عن الهجوم النوكليوفيلي على الموقع –4 كاربانيون هجين من البُنى I وII وIII:

هجوم نوكليوفيلي على الموقع–4



وينجم عن الهجوم على الموقع –3 الكاربانيون هجين من البُنى IV وV وVI:

هجوم نوكليوفيلي على الموقع–3



(كما لاحظنا سابقاً، إن الهجوم على الموقع –2 يشبه الهجوم على الموقع –4).

تبدو كل هذه البنى أكثر استقراراً من تلك المقابلة لها مقارنة بالهجوم على مشتقات البنزين وذلك بسبب السحب الإلكتروني الذي تقوم به ذرة النتروجين. إن البنية III مستقرة بشكل خاص، لأن الشحنة السالبة متوضعة على ذرة النتروجين الكهرسلبية التي تعد المكان الملائم لتوضعها لذلك فمن المعقول، أن يحدث الاستبدال النوكليوفيلي في حلقة البيريدين بسرعة أكبر من سرعة حدوثه في حلقة البنزين: وعلى الموقعين –2 و–4 بسرعة أكبر من الموقع –3.

إن كهرسلبية ذرة النتروجين هي التي تجعل تفاعلية البيريدين قوية تجاه الاستبدال النوكليوفيلي، وهي ذاتها التي تجعله غير فعال (خاملاً) تجاه الاستبدال الإلكتروفيلي.

11.30 أساسية البيريدين Basicity of pyridine

إن البيريدين أساس (K_b = 2.3×10^{-9}) أقوى بكثير من البيرول (K_b ~ 2.5×10^{-14}) لكنه أضعف بكثير من الأمينات الأليفاتية (K ~ 10^{-4}).

يملك البيريدين زوجين من الإلكترونات (في المدار sp^2) متاحين للتشارك بهما مع الحموض؛ في حين لايملك البيرول ذلك، لكنه يستطيع قبول الحمض فقط على حساب العطرية الخاصة للحلقة.

يصعب تفسير كون البيريدين أساساً أضعف من الأمينات الأليفاتية، لكن على الأقل يتوافق مع النموذج العام، لنعد بسرعة إلى أساسية مضاهياته بالكربون من الأمينات، أي الكاربانيونات ونستعمل المنحى الوارد في الفقرتين 12.6 و11.12.

يلاحظ أن البنزين حمضاً أقوى من أي ألكان، كما يتضح من مقدرته على إزاحة الألكان من أملاحه، وهنا بالطبع، يدل على أن أنيون الفنيل $C_6H_5^-$ هو أساس أضعف من أنيون الألكيل، R^-.

$$\underset{\text{أساس أقوى}}{R:^-Na^+} + \underset{\text{حمض أقوى}}{C_6H_5:H} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض أضعف}}{R:H} + \underset{\text{أساس أضعف}}{C_6H_5:^-Na^+}$$

وبنفس الأسلوب يُعد الأسيتيلين حمضاً أقوى من البنزين، وأيون الأسيتيليد أساساً أضعف من أنيون الفنيل.

$$\underset{\text{أساس أقوى}}{C_6H_5:^-Na^+} + \underset{\text{حمض أقوى}}{HC{\equiv}C:H} \rightleftharpoons \underset{\text{حمض أضعف}}{C_6H_5:H} + \underset{\text{أساس أضعف}}{HC{\equiv}C:^-Na^+}$$

وبذلك يكون لدينا التسلسلان التاليان لحموضة الهيدروكربونات ولأساسية أنيوناتها:

ترتيب الحموض $HC{\equiv}C:H > C_6H_5:H > R:H$

ترتيب الأساسية $HC{\equiv}C:^- < C_6H_5:^- < R:^-$

إن التفسير الممكن لهذين التسلسلين نجده في التشكيل الإلكتروني للكاربانيونات. ففي أنيونات الألكيل والفنيل والأسيتيليد، يشغل الزوجان الإلكترونيان غير المشترك بهما المدار sp^3 وsp^2 وsp على الترتيب. وتُحدَد سهولة التشارك مع الحموض بهذين الزوجين من الإلكترونات الأساسية الخاصة بالأنيون. وكلما تقدمنا وفق السلاسل sp^3 وsp^2 وsp فإن صفة المدار p تتراجع أمام تزايد صفة المدار s. فالإلكترون الموجود في المدار p هو على مسافة ما من النواة وارتباطه بمداره ضعيف نسبياً، أما الإلكترون الموجود في المدار s، فيكون أقرب إلى النواة وارتباطه بمداره أشد. يبدو من بين الأنيونات الثلاثة أن أيون الألكيل هو الأساس الأقوى لأن زوجي الإلكترونات العائدين له ضعيفا الارتباط بالمدار sp^3. بينما نجد أن أيون الأسيتيليد هو الأساس الأضعف، لأن ارتباط زوجي الإلكترونات التابع له مع المدار sp أشد.

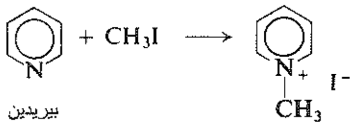
تكون صلة البيريدين بالأمين الأليفاتي كصلة أنيون الفنيل بأنيون الألكيل. إذ يشغل زوجا الإلكترونات الذي يعطي للبيريدين أساسيته أحد المدارات sp^2 ويرتبط الزوجان بإحكام أشد وهما أقل توافراً في المشاركة بهما مع الحموض من زوجي الإلكترونات العائدين للأمين الأليفاتي، واللذين يشغلان المدار sp^3.

> **مسألة 14.30** ما هي الأساسية النسبية المتوقعة للأمينات (RCH_2NH_2)، والأيمينات (RCH=NH)، و النتريلات (R–C≡N).

يستعمل البيريدين بشكل واسع في الكيمياء العضوية بوصفه أساساً ذواباً في الماء. كما في عملية الأسيلة لـ Schotten–Baumann (الفقرة 8.20).

مسألة 15.30 يتحول بروموسوكسينات الإتيل إلى إستر غير مشبع هو فيومارات الإتيل بفعل البيريدين. ما هي وظيفة البيريدين؟ ما هي الميزة التي يتميز بها على استعمال الـ KOH الكحولي؟

يملك البيريدين كغيره من الأمينات الأخرى خواصاً نوكليوفيلية، ويتفاعل مع هاليدات الألكيل معطياً أملاح الأمونيوم الرابعة.

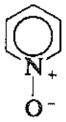


بيريدين

يوديد N–متيل البيريدينيوم

(ميتيوديد البيريدين)

مسألة 16.30 يستطيع البيريدين، كغيره من الأمينات الثالثية. أن يتحول (بوساطة حمض فوق أكسيد البنزوئيك) إلى مشتقه N–أوكسيد. وعلى عكس البيريدين ذاته، يخضع N–أوكسيد البيريدين بسهولة للنترتة خصوصاً في الموقع –4. كيف تفسر هذه التفاعلية وهذا التوجيه؟

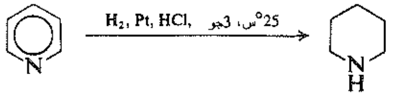


N–أوكسيد البيريدين

مسألة 17.30 تبدي مشتقات N–أوكسيد البيريدين تفاعلية ليس فقط تجاه الاستبدال الإلكتروفيلي وإنما أيضاً تجاه الاستبدال النوكليوفيلي خاصة في الموقعين –2 و–4. فمثلاً تعطي معالجة N–أوكسيد 4–نتروالبيريدين بحمض الهيدروبروميك N–أوكسيد 4–برومو البيريدين. كيف تفسر هذه التفاعلية وهذا التوجيه؟

12.30 إرجاع البيريدين Reduction of pyridine

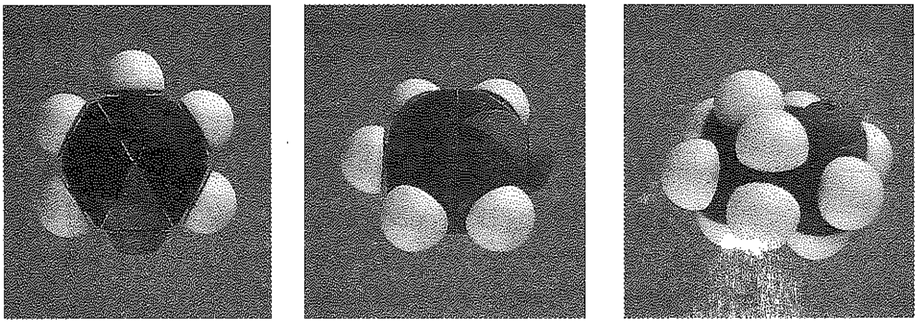
تقود الهدرجة الحفزية للبيريدين إلى الحصول على مركب أليفاتي حلقي غير متجانس هو البيبريدين $C_5H_{11}N$.



بيريدين ($K_b = 2.3 \times 10^{-3}$)

بيبريدين ($K_b = 2 \times 10^{-3}$)

يملك البيبريدين ($K_b = 2 \times 10^{-3}$) الأساسية المعروفة للأمين الأليفاتي الثانوي، وهي أكبر بمليون مرة من البيريدين: ويبدو بوضوح أن تغيراً جوهرياً قد حدث للبنية (انظر الشكل 4.30). غالباً ما يستعمل البيبريدين كنظيره البيريدين محفزاً أساسياً في التفاعلات المتنوعة كتفاعل الإضافة لمايكل Michael (الفقرة 7.27).



(أ) (ب) (جـ)

الشكل 4.30 : التشكيل الإلكتروني والشكل الجزيئي: (أ) و(ب) البيريدين عطري؛ (جـ) بيبريدين، أليفاتي. مرة ثانية نرى التباين بين البنى العطرية والبنى الأليفاتية التي تبدو بالشكل الجزيئي المتغاير. يملك البيريدين شكل البنزين (الشكل 5.14)، مع زوجي إلكترونات غير مشترك بهما في موقع إحدى ذرات الهيدروجين. يملك البيبريدين الهيئة المألوفة لكرسي حلقي الهكسان (الشكل 5.13)، مع زوجي إلكترونات غير مشارك بهما يشغلان الوضعية الاستوائية أو - في التهايؤ الآخر - الوضعية المحورية.

تُصادَف حلقتا البيبريدين والبيريدين كمثيلتها حلقة البيروليدين في عدد من القلويدات مثل النيكوتيـن، والستركنين، والكوكائين والريزربين.

مسألة 18.30 لماذا لا يستعمل البيبريدين مكان البيريدين في إجراء شوتن - بومان Shotten–Baumann؟

مســـائـــل

1. اكتب البنى وأسماء المنتجات الرئيسة الناتجة (إذا وجدت) عن تفاعل البيريدين مع:

(أ) Br_2، 300°س
(ب) H_2SO_4، 350°س
(جـ) كلوريد الأسيتيل، $AlCl_3$
(د) KNO_3، H_2SO_4، 300°س
(هـ) $NaNH_2$، حرارة
(و) C_6H_5Li
(ز) محلول HCl ممدد
(ح) محلول NaOH ممدد
(ط) أنهدريد الأسيتيك
(ي) كلوريد سلفونيل البنزين
(ك) بروميد الإتيل
(ل) كلوريد البنزيل
(م) حمض بيروكسي البنزوئيك ثم HNO_3، H_2SO_4
(ن) H_2، Pt

2. اكتب بنى وأسماء المنتجات الرئيسة الناتجة عن كل من التفاعلات التالية:

(أ) التيوفن + H_2SO_4 مركّز
(ب) التيوفن + أنهدريد الأسيتيك، $ZnCl_2$
(جـ) التيوفن + كلوريد الأسيتيل، $TiCl_4$
(د) التيوفن + حمض النتريك المدخن في أنهدريد الأسيتيك.
(هـ) الناتج من (د) + Sn, HCl

(و) التيوفن + 1 مول Br_2

(ز) الناتج من (و) Mg^+؛ ثم CO_2؛ ثم H^+

(ح) البيرول + البيريدين: SO_3

(ط) البيرول + حمض السلفانيليك المديأز diazotized

(ي) البيرول + Ni, H_2 ← C_4H_9N

(ك) الفورفورال + أسيتون + أساس

3. يمكن أن يرجع البيرول بوساطة الزنك وحمض الأسيتيك ليعطي البيرولين، C_4H_7N. (أ) ما هي البُنى الممكنة للبيرولين؟ (ب) إستناداً إلى الشواهد التالية ما هي البنية التي يجب أن تكون للبيرولين؟

البيرولين + O_3: ثم H_2O؛ ثم H_2O_2 ← $(C_4H_7O_4N)A$

حمض كلورو الأسيتيك + NH_3 ← $(C_2H_5O_2N)B$

B + حمض كلورو الأسيتيك ← A

4. إن الفوران ومشتقاته حساسة للحموض البروتونية (Protic acids). وتبين التفاعلات التالية ماذا يحدث لهذه المركبات.

5,2-ثنائي متيل الفوران + H_2SO_4 ممدد ← $(C_6H_{10}O_2)C$

C + NaOI ← حمض السوكسينيك

(أ) ماهو المركب (C)؟ (ب) اكتب سلسلة محتملة من الخطوات لتشكيله من 5,2-ثنائي متيل الفوران.

5. يتفاعل البيرول مع الفورم ألدهيد في البيريدين الساخن معطياً مزيجاً من المنتجات التي يمكن أن نعزل منها كمية صغيرة من مركب صيغته $(C_5H_5N)_4$. اقترح بنية ممكنة لهذا المركب. (إرشاد: انظر الفقرة 7.31).

6. توجد ثلاثة مماكبات من حموض بيريدين الكاربوكسيليك $(C_5H_4N)COOH$:D، ودرجة انصهارها هي 137°س؛ و E 234 - 237°س؛ و F 317°س. ويبرهن على صحة هذه البنى كما يلي:

كينولين + $KMnO_4.OH^-$ ← حمض ثنائي $(C_7H_5O_4N)$ ←(حرارة)— E، 237 - 234°س

إيزوكينولين + $KMnO_4.OH^-$ ← حمض ثنائي $(C_7H_5O_4N)$ ←(حرارة)— E، 237 - 234°س و F 731°س

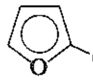
ما هي البنى التي يمكن أن تخصص لـ D وE وF؟

7. لخص جميع الخطوات التي يتضمنها كل من الاصطناعات التالية مستخدماً أي كواشف ضرورية أخرى:

(أ) β-سيانو البيريدين من β-البيكولين

(ب) 2-متيل البيبريدين من البيريدين

(جـ) إتيل 5-نترو-2-فوروات من الفورفورال

(د) حمض فوريل الأكريليك،  CH=CHCOOH ، من الفورفورال

(هـ) 5,2,1-ثلاثي كلورو البنتان من الفورفورال

(و) 3-أندول الكاربوكسالدهيد من الإندول.

8. (−) النيكوتين، هو قلويد موجود في التبغ، ويمكن اصطناعه بالطريقة التالية:

حمض النيكوتينيك + $SOCl_2$، حرارة ← كلوريد النيكوتينويل (C_6H_4ONCl)

كلوريد النيكوتينويل + $C_2H_5OCH_2CH_2CH_2CdCl$ ← ($C_{11}H_{15}O_2N$)G ، كيتون

H_2,NH_3 + G ، حفاز ← ($C_{11}H_{18}ON_2$)H

HBr + H + تسخين شديد ← ($C_9H_{12}N_2$)I + بروميد الإتيل

NaOH, CH_3I + I ← (±)-النيكوتين ($C_{10}H_{14}N_2$)

(±)-النيكوتين + (+)-حمض الطرطريك ← J و K (كلاهما له $C_{14}H_{20}O_6N_2$

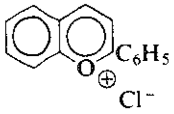
NaOH + J ← (−)-النيكوتين + طرطرات الصوديوم

ما هي بنية (±)-النيكوتين؟ اكتب معادلات كافة التفاعلات الواردة فيما سبق.

9. تعود الألوان الحمراء والزرقاء التي يُعرف بها العديد من الأزهار والفواكه إلى الأنتوسيانينات Anthocyanins، وغليكوزيدات أملاح البيريليوم Pyrylium إن البنية الأم لأملاح البيريليوم هي كلوريد الفلافيليوم flavylium، الذي يمكن أن يُصطنع وفق ما يلي:

ساليسيل الألدهيد + أسيتوفينون ——الدول←— L ($C_{15}H_{12}O_2$)

L + HCl ← كلوريد الفلافيليوم، ملح يتضمن ثلاث حلقات عطرية.

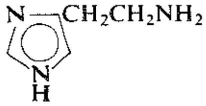


كلوريد الفلافيليوم

(أ) ما هي بنية المركب L؟ (ب) اكتب سلسلة الخطوات التي من المحتمل أن تقود من L إلى كلوريد الفلافيليوم.
(جـ) علل الصفة العطرية لمنظومة الحلقة الملتحمة .

10. (أ) علل الخواص العطرية لحلقة الأيميدازول.

(ب) رتب ذرات النتروجين في الهيستامين (المادة المسؤولة عن العديد من التفاعلات التحسسية) وفق الأساسية المتوقعة لها. وعلل إجابتك.



الهيستامين

(جـ) علل البنية الخاصة ثنائية القطب المعطاة للحمض الأميني الهيستيدين في الجدول 1.36.

11. إن حمض التروبينيك Tropinic acid $C_8H_{13}O_4N$. هو منتج تدرّك الأتروبين وهو قلويد عنب الثعلب المميت، Atropa belladonna. يبلغ مكافئ التعديل له 94 ± 1. وهو لا يتفاعل مع كلوريد سلفونيل البنزين، ولا المحلول البارد والمدد من $KMnO_4$، ولا يتفاعل مع CCl_4/Br_2.

تعطي المتيلة العميقة النتائج التالية:

حمض التروبينيك + CH_3I ← ($C_9H_{16}O_4NI$)M

M + Ag_2O، ثم تسخين شديد ← $(C_9H_{15}O_4N)N$

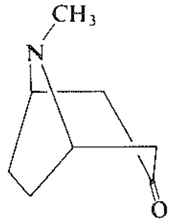
N + CH_3I ← $(C_{10}H_{18}O_4NI)O$

O + Ag_2O، ثم تسخين شديد ← $(C_7H_8O_4)P + (CH_3)_3N + H_2O$

P + Ni, H_2 ← حمض الهبتاندوئك (حمض بيميليك Pimelic acid)

(أ) ما هي البنى المحتملة لحمض التروبينيك؟

(ب) يتشكل حمض التروبينيك بأكسدة التروبينون بوساطة CrO_3، وقد عينت بنية التروبينون بالاصطناع. والآن ما هي البنية الأكثر احتمالاً لحمض التروبينيك؟



تروبينون

12. اصطنع التروبيليدن tropilidene، 5,3,1–حلقي الهيبتاتريئن من التروبينون (المسألة 11). بيّن كيف يمكن أن يجري ذلك. (إرشاد: راجع المسألة 24، من مسائل نهاية الفصل 23).

13. يؤدي إرجاع التروبينون (المسألة 11) للحصول على التروبين والتروبين الكاذب، ولكليهما الصيغة المجملة $C_8H_{15}ON$. ولدى تسخين التروبين مع أساس فإنه يتحول إلى التروبين الكاذب. أورد بُنى محتملة للتروبين والتروبين الكاذب، واشرح إجابتك.

14. إن الأريكايدين Arecaidine، $C_7H_{11}O_2N$ يوجد في جوزة الفُوْفَل Betel nut يصطنع وفق المسار التالي:

أكريلات الإتيل + NH_3 $\xrightarrow{\text{ميكائيل}}$ $(C_5H_{11}O_2N)Q$

Q + أكريلات الإتيل $\xrightarrow{\text{ميكائيل}}$ $(C_{10}H_{19}O_4N)R$

R + إيتوكسيد الصوديوم $\xrightarrow{\text{ديكمان}}$ $(C_8H_{13}O_3N)S$

S + كلوريد البنزويل ← $(C_{15}H_{17}O_4N)T$

T + Ni,H_2 ← $(C_{15}H_{19}O_4N)U$

U + حمض، تسخين ← $(C_6H_9O_2N)V$، الجوفاسين، Guvacine، وهو قلويد آخر من جوزة الفوفل + $C_2H_5OH + C_6H_5COOH$

V + CH_3I ← الأريكايدين $(C_7H_{11}O_2N)$

(أ) ما هي البنية الأكثر احتمالاً للأريكايدين؟ من الجوفاسين؟

(ب) ماذا سيعطي الجوفاسين لدى نزع الهيدروجين منه؟

15. اكتب بنى المركبات من W وحتى CC. (إرشاد: الفقرة 7.31).

التيوفن + 3–هكسانون + H_2SO_4 ← $(C_{14}H_{18}S_2)W$

W + $(CH_3CO)_2O + HClO_4$ ← $(C_{16}H_{20}OS_2)X$

$(C_{16}H_{22}S_2)Y \leftarrow$ حرارة $+ KOH + N_2H_4 + X$

$(C_{17}H_{22}OS_2)Z \leftarrow C_6H_5N(CH_3)CHO + Y$، ألدهيد

$(C_{17}H_{22}O_2S_2)AA \leftarrow Ag_2O + Z$

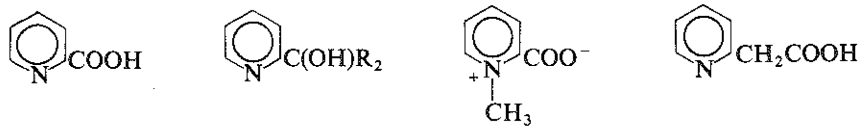
جرى تفريق AA

$(C_{16}H_{22}S_2)BB\text{-}(+) + CO_2 \leftarrow$ كينولين، حرارة $\leftarrow (+)\text{-}AA + Cu$

$(C_{16}H_{34})CC \leftarrow Ni/\ H_2 + BB\text{-}(+)$، غير فعال ضوئياً.

ما هو المغزى من كون المركب CC غير فعال ضوئياً؟

16. لدى تسخين محلول حمض 2–البيريدين كربوكسيليك (I) يفقد هذا المركب غاز ثنائي أوكسيد الكربون مشكلاً البيريدين. تُخفّض سرعة انتزاع الكربوكسيل بإضافة حمض أو أساس. ولدى تنفيذ عملية نزع الكربوكسيل بحضور الكيتون. R_2CO، فإننا نحصل، ليس فقط على البيريدين وإنما أيضاً على الكحول الثالثي II. إن نزع الكربوكسيل من المشتق N–متيل (III) يجري بسرعة أكبر بكثير من (I).



I II III IV

(أ) بيّن كافة الخطوات الممكنة للآلية الأكثر احتمالاً لنزع الكربوكسيل من I. ثم بيّن كيف أن هذه الآلية تتوافق مع كل من الحقائق الواردة أعلاه.

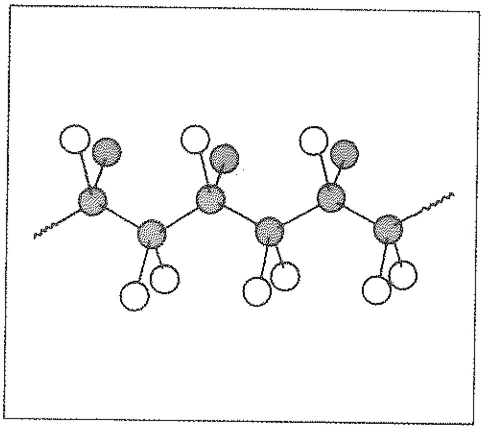
(ب) يكون ترتيب التفاعلية في نزع الكربوكسيل من حموض البيريدين كربوكسيليك المتماكبة (I ومماكباته)، كالتالي:

$$2 > 3 > 4$$

ومن جهة أخرى، يكون ترتيب التفاعلية في نزع الكربوكسيل من حموض البيريدين أسيتيك المتماكبة (IV ومماكباته) كالتالي:

$$2 \text{ أو } 4 > 3$$

كيف تفسر التفاعلية الملاحظة لكل تسلسل. لماذا يوجد اختلاف بين مجموعتي الحموض هذه؟ (يبدو أن الآلية ذاتها مستخدمة في كلا الحالتين).



31

الجزيئات الضخمة Macromolecules

البوليمرات والبلمرة *Polymers and Polymerization*

1.31 الجزيئات الضخمة Macromolecules

تعاملنا في دراستنا للكمياء العضوية، حتى الآن، بصورة رئيسة، مع جزيئات صغيرة إلى حد ما، يتراوح عدد ذراتها ما بين 50 إلى 75 ذرة. ولكن توجد جزيئات هائلة تسمى الجزيئات الضخمة macromolecules تحتوي على مئات الآلاف من الذرات. بعض هذه الجزيئات ذات منشأ طبيعي، وتؤلف أصنافاً من المركبات يمكن القول حرفياً أنها حيوية مثل: متعددات السكاريد والنشاء والسيلولوز التي توفر لنا الغذاء والملبس والمأوى (الفصل 35). والبروتينات التي تبني الجسم الحيواني وتعمل على تماسكه وحركته (الفصل 36)، والحموض النووية التي تتحكم في الوراثة على المستوى الجزيئي (الفصل 36).

يمكن أن تكون الجزيئات الضخمة من صنع الإنسان أيضاً. كانت أولى المواد المصنعة تهدف إلى إيجاد بدائل عن الجزيئات الضخمة الطبيعية مثل المطاط والحرير. غير أن التكنولوجيا تتطور تطوراً سريعاً وتنتج المئات من المواد التي لا توجد مثيلات لها في الطبيعة.

تشمل المركبات ذات الجزيئات الضخمة الاصطناعية مركبات نذكر منها: الممرونات elastomers وهي تمتاز بنوع خاص من المرونة المميزة للمطاط؛ والألياف fibers الطويلة والرفيعة والشبيهة بالخيوط وتمتاز بالقوة الكبيرة على طول الليف والمميزة لألياف القطن والصوف والحرير؛ واللدائن plastics التي يمكن بثقها على شكل ألواح وأنابيب مطلية السطوح، كما يمكن قولبتها لتشكيل سلع لا حصر لها. نحن نلبس هذه المواد، ونأكل ونشرب منها وننام بينها ونجلس ونقف عليها، وندير الأزرار ونسحب المفاتيح ونمسك المقابض المصنوعة منها؛ نسمع بالاستعانة بها الأصوات ونرى المناظر البعيدة عنا من حيث الزمن والبعد؛ نعيش في بيوت ونتحرك في مركبات مصنوعة منها.

نحزن أحياناً على المقاومة تجاه مواد يبدو أنها لا تفنى ونخاف من أن تُدفن الحضارة يوماً ما تحت ركام الأنقاض البلاستيكية، فقد وجدت أعقاب لفافات تبغ طافية فوق مياه بحر سارغاسو، ولكننا نستطيع أن نصنع من هذه الأنقاض أشياء لم يمكن تحقيقها ممكناً قبلاً. ويستطيع المكفوفون الآن الرؤية كما يستطيع المقعدون السير بفضل المواد

البلاستيكية؛ ويمكن إصلاح صمامات القلب، وترقيع الشرايين، وقصبات الرئة المعطوبة والحناجر والجوالب، كما يمكن استبدال القلب كلية. تحمينا هذه المواد من الحرارة والبرودة والصدمات الكهربائية والنار والصدأ والتلف. ويمكن استعمالها في استخلاص الماء النقي من البحر، مثلها في ذلك مثل المذيبات.

تستطيع المهارات التي أنتجت هذه المواد، بالتأكيد، أن تخترع الطرائق التي يمكن بوساطتها التخلص من الفضلات التي أوجدتها. فالمشكلة ليست تقنية بل اجتماعية ويمكن أن تكون في النهاية سياسية.

سنركز اهتمامنا في هذا الفصل، بصورة رئيسية على التفاعلات الكيميائية التي تتشكل بوساطتها الجزيئات الضخمة، وكذلك البنى التي تنتجها هذه التفاعلات. سندرس بإيجاز كيف تقود هذه البنى إلى الخواص التي يتوقف عليها استعمال هذه الجزيئات الضخمة. ندرس مثلاً لماذا المطاط مرن ولماذا النايلون ألياف قوية. نستعرض بعد ذلك في الفصول التي تبحث في الجزيئات الحيوية الجزيئات الضخمة طبيعية المنشأ مثل متعددات السكاريد والبروتينات والحموض النووية، ثم ندرسها بالطريقة نفسها.

يجب أن نتذكر في دراستنا هذه أن ما يجعل الجزيئات الضخمة متميزة هو بالطبع حجمها الضخم. يسمح هذا الحجم الضخم بحدوث تعقيد معين في البنية ليس على المستوى الجزيئي فقط، بل على المستوى الثانوي الذي يتضمن ترتيب هذه الجزيئات بالنسبة لبعضها. هل تمتد الجزيئات إلى جانب بعضها بانتظام أم تلتف حول نفسها مستقلة عن بعضها؟ ما هي القوى الفاعلة بين الجزيئات المختلفة؟ ماذا يحدث لكل مجموعة من الجزيئات العملاقة عند تسخينها أو تبريدها أو مطها؟ سنرى أن الإجابات على مثل هذه الأسئلة نجدها بالنهاية في البنية، وبخاصة، في طبيعة الزمر الوظيفية والمبادلات وتسلسلها في الجزيء، وفي ترتيبها في الفراغ.

2.31 البوليمرات والبلمرة Polymers and polymerization

يعود سبب الحجم الضخم للجزيئات الضخمة الطبيعية منها والاصطناعية إلى كونها بوليمرات (من الكلمة اليونانية متعددة الأجزاء many parts)، وهذا يعني أن كلاً منها يتألف من عدد كبير من وحدات بسيطة متشابهة مع بعضها، أو أنها كيميائياً متشابهة الارتباط ببعضها بطريقة منتظمة. وهي تتشكل بعملية درسناها سابقاً وهي البلمرة، وهي تعني ربط عدد كبير من جزيئات صغيرة ببعضها وتشكيل جزيئات كبيرة جداً. تسمى المركبات البسيطة التي تتألف منها البوليمرات بالمونوميرات monomers.

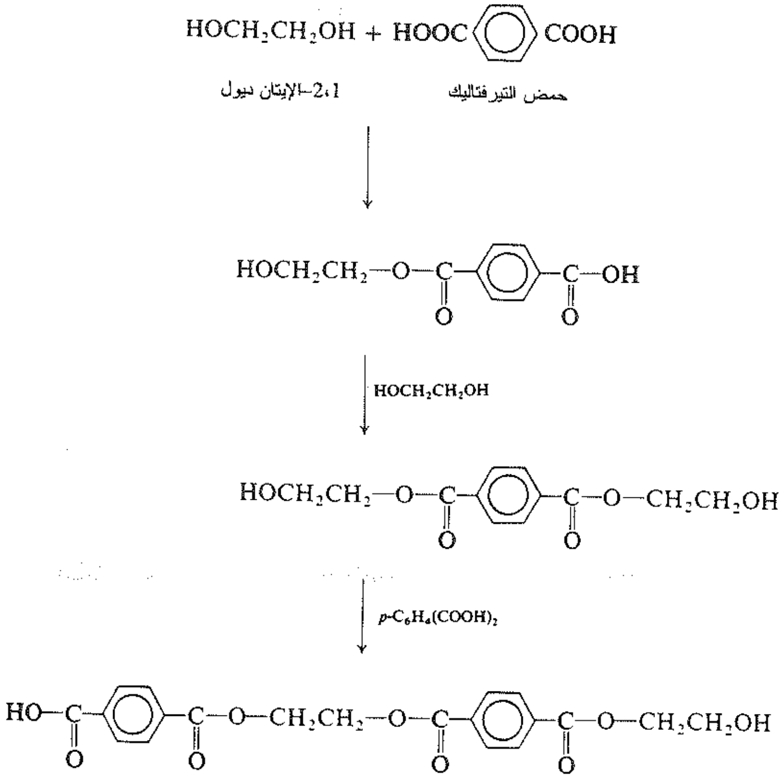
تتشكل البوليمرات بطريقتين عامتين.

(أ) **البلمرة السلسلية chain–reaction polymerization**. وهي سلسلة من التفاعلات يستهلك كل منها جسيماً فعالاً فيعطي جسيماً آخر مشابهاً، وهكذا يعتمد كل تفاعل مستقل على التفاعل الذي يسبقه. يمكن أن تكون الجسيمات الفعالة جذوراً حرة أو كاتيونات أو أنيونات. والمثال النموذجي على ذلك هو بلمرة الإيتيلين (الفقرة 24.9). تكون الجسيمات الحاملة للسلسلة جذوراً حرة ينضم كل منها إلى جزيء موجود مشكلة جذراً حراً جديداً أكبر.

$$\text{جذر حر} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow RadCH_2CH_2\cdot \xrightarrow{CH_2=CH_2} RadCH_2CH_2CH_2CH_2\cdot \longrightarrow \text{إلخ}$$

(ب) **البلمرة المرحلية Step-reaction polymerization**. وهي سلسلة من التفاعلات يكون كل منها مستقلاً عن الذي يسبقه. ويتشكل البوليمر، لأن المونومير يقوم بالتفاعل عند أكثر من زمرة وظيفية. يتفاعل الديول مثلاً مع حمض ثنائي الكربوكسيل مشكلاً إستراً. وتبقى كل سلسلة متنامية من الإستر حاوية زمرة يمكنها توليد رابطة إسترية أخرى،

فيتشكل جزيء أكبر يمكنه التفاعل لاحقاً وهكذا.



يوجد تصنيف آخر بديل ولكنه أقل أهمية: **البلمرة بالإضافة addition-polymerization** وفيها تنضم جزيئات المونومير ببساطة إلى بعضها. **البلمرة بالتكاثف condensation-polymerization** وفيها تتحد جزيئات المونومير مع بعضها فاقدة بعض الجزيئات البسيطة مثل الماء. ويتوافق التصنيفان تماماً. تتضمن جميع حالات البلمرة السلسلية تقريباً البلمرة بالإضافة وتتضمن جميع حالات البلمرة مرحلية النمو تقريباً البلمرة بالتكاثف. وفي الحقيقة يستعمل بعض الكيميائيين عبارة البلمرة بالإضافة للدلالة على البلمرة عبر التفاعلات السلسلية.

لندرس أولاً البلمرة السلسلية مبتدئين بنوع البلمرة الذي يتضمن الجذور الحرة.

مسألة 1.31 تفحص بنية البوليمرات الاصطناعية الآتية:

بين الصنف الذي ينتمي إليه كل مركب واكتب بنى المونوميرات الأكثر احتمالاً.

(أ) النايلون -6،6 (ألياف)،

$$\sim\!\underset{\underset{O}{\|}}{C}(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH(CH_2)_6NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C}NH(CH_2)_6NH\!\sim$$

(ب) النايلون -6 (ألياف)،

$$\sim\!\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2(CH_2)_4NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2(CH_2)_4NH\!\sim$$

(جـ) الشمع الكربوني carbowax (شمع ذواب في الماء)

$$\sim OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2\sim$$

(د) النيوبرين (ممرون مقاوم للزيت)

$$\sim CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CHCH_2CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CHCH_2\sim$$

(هـ) الساران (رقائق التغليف، أغطية المقاعد)

$$\sim CH_2CCl_2CH_2CCl_2\sim$$

مسألة 2.31 أجب عن أسئلة المسألة 1.31 لكل من أنواع الجزيئات الضخمة الطبيعية الآتية: (أ) البروتين في الفقرة 12.36؛ (ب) الحمض النووي في الفقرة 19.36؛ (جـ) النشاء (الأميلوز) في الفقرة 8.35؛ (د) السيلولوز في الفقرة 11.35.

3.31 بلمرة جذر الفينيل الحر Free–radical vinyl polymerization

ناقشنا في الفقرة 24.9 باختصار بلمرة الإيتيلين والإيتيلينات المستبدلة في الشروط التي تتولد فيها الجذور الحرة نموذجياً بوجود كميات صغيرة من مُبدئ initiator مثل فوق الأكسيد. يحدث التفاعل عند ذرات الكربون المرتبطة بروابط مزدوجة (أي عند الزمر الفينيلية) وتدعى هذه البلمرة بالبلمرة الفينيلية.

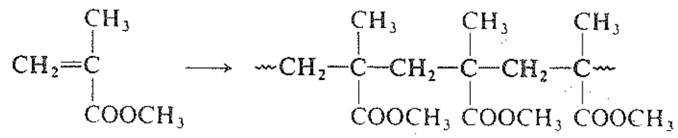
$$\underset{\text{مونومير فينيلي}}{n\,CH_2{=}\underset{\underset{G}{|}}{CH}} \xrightarrow{\text{مُبدئ}} \sim CH_2\underset{\underset{G}{|}}{CH}CH_2\underset{\underset{G}{|}}{CH}CH_2\underset{\underset{G}{|}}{CH}CH_2\underset{\underset{G}{|}}{CH}\sim \quad \text{أو} \quad \underset{\text{بوليمر}}{(-CH_2\underset{\underset{G}{|}}{CH}-)_n}$$

يمكن استعمال تشكيلة واسعة من المونوميرات غير المشبعة للحصول على بوليمرات بزمر متدلية مختلفة (G) مرتبطة بالعمود الفقري للبوليمر. نذكر على سبيل المثال:

$$\underset{\text{كلوريد الفينيل}}{CH_2{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}} \longrightarrow \underset{\text{متعدد كلوريد الفينيل (PCV)}}{\sim CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\sim}$$

$$\underset{\text{الأكريلونتريل}}{CH_2{=}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}} \longrightarrow \underset{\text{متعدد الأكريلونتريل (الأورلون)}}{\sim CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\sim}$$

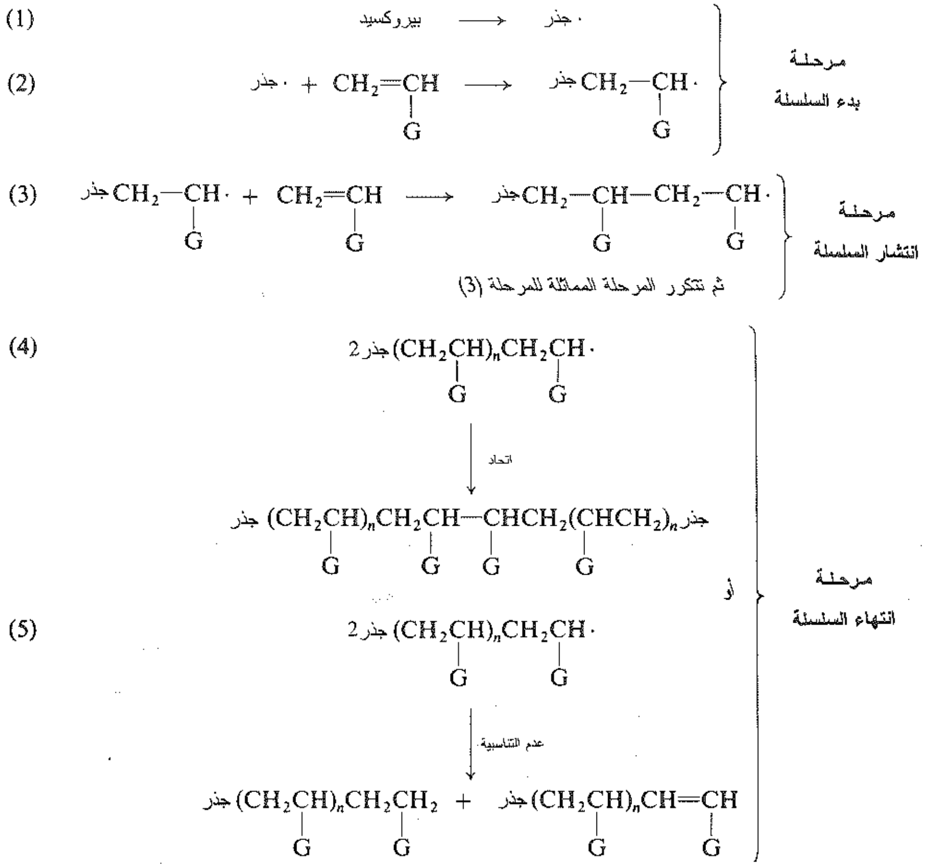
$$\underset{\text{الستيرين}}{CH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}} \longrightarrow \underset{\text{متعدد الستيرين}}{\sim CH_2{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\sim}$$



ميتاكريلات المتيل — متعدد ميتاكريلات المتيل

(بليكسيغلاس، ليوسايت)

تتضمن البلمرة إضافة الجذور الحرة إلى الرابطة المزدوجة للمونومير. تجري أولاً إضافة الجذر الحر المتولد من المبدئ تلي ذلك إضافة الجزيء البوليمري المتنامي. وهذا بالطبع. مثال عن البلمرة السلسلية.



يترافق استهلاك الجذر الحر في كل مرحلة مع تشكل جذر حر جديد أكبر. أخيراً تنتهي سلسلة التفاعل بمراحل تستهلك الجذور الحرة دون أن تشكلها. وذلك باتحاد combination أو عدم تناسبية disproportionation جذرين حرين.

مسألة 3.31 تعطي البلمرة بالجذور الحرة للمركب 1،3-البوتاديئن جزيئات تحتوي على الوحدتين الآتيتين

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2 \sim \quad \text{أو} \quad \sim CH_2CH(CH{=}CH_2)\sim$$

وتتوقف نسبتهما إلى بعضهما على درجة الحرارة. علل بالتفصيل تشكيل الوحدتين المختلفتين.

مسألة 4.31 وجد أن متعدد الستيرين المتشكل مع المبدئ الموسوم نظيرياً AIBN يحتوي على شظيتين من المبدئ لكل جزيء. ما هو تفاعل الانتهاء الذي يمكن استنتاجه من هذه المعطيات؟

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}-N=N-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \longrightarrow N_2 + 2(CH_3)_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}\cdot$$

أزوإيزوبوترونتريل

(AIBN)

تستطيع المركبات المضافة تحوير عملية البلمرة تحويراً شديداً.

فيقوم الستيرين، مثلاً، بوجود رباعي كلوريد الكربون، بتفاعل البلمرة بالسرعة نفسها كما لو كان غير موجود. إلا أن الوزن الجزيئي لمتعدد الستيرين يكون ذا قيمة وسطية منخفضة، أضف إلى ذلك احتواءه على كميات صغيرة من الكلور. وهذا مثال على انتقال السلسلة chain transfer، وهو انتهاء السلسلة البوليمرية (7) بإبداء متواقت لسلسلة أخرى (8).

$$(6)\qquad \sim CH_2-\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}}\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{بلمرة}} \sim CH_2-\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

$$(7)\qquad \sim CH_2-\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}}\cdot + CCl_4 \xrightarrow{\text{تحول سلسلي}} \sim CH_2-\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}}-Cl + \cdot CCl_3$$

$$(8)\qquad Cl_3C\cdot + CH_2=\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow Cl_3C-CH_2-\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{CH}}\cdot \xrightarrow{\text{الستيرين}} \text{بوليمر}$$

ينضم جذر متعدد الستيرين المتنامي، عادة، إلى مونومير الستيرين (6) ليعمل على استمرار السلسلة التفاعلية. تنتزع كل سلسلة غالباً ذرة من عميل انتقال السلسلة منهية بذلك السلسلة البوليمرية الأصلية ومولدةً جسيماً جديداً (7) (وهو في هذه الحالة CCl_3)، يقوم هذا الأخير بإبداء سلسلة بوليميرية جديدة (8). بما أن السلسلة التفاعلية استبدلت بأخرى فإن سرعة البلمرة لا تتأثر. وبما أن العدد الوسطي لمراحل انتشار السلسلة في كل تفاعل يتناقص فإن الوزن الجزيئي الوسطي للبوليمر ينخفض. وهكذا يتنافس عميل الانتقال مع المونومير من أجل الجذور المتنامية. تدعى نسبة ثابت سرعة التفاعل (7) إلى ثابت سرعة التفاعل (6) [$K_{\text{الانتقال}} / K_{\text{البلمرة}}$] بثابت الانتقال. وهو يقيس مقدار تأثير عميل الانتقال في خفض الوزن الجزيئي للبوليمر.

مسألة 5.31 قيست ثوابت انتقال السلسلة في تفاعل بلمرة الستيرين عند الدرجة 60°س. علل الفعالية النسبية للأفراد في كل مجموعة من المركبات الآتية:

(أ) البنزين 0.018 ؛ ثالثي بوتيل البنزين 0.04 ؛ التولوين 0.125 ؛ إتيل البنزين 0.67 ؛ إيزوبروبيل البنزين 0.86.

(ب) نظامي الهبتان 0.42 ؛ 2 ـ الهبتن 2.7.

(جـ) CCl_4 90 ؛ CBr_4 13600.

يمكن أن يتفاعل المركب المضاف مع الجذر الحر المتنامي مشكلاً جذراً حراً جديداً ولكنه ليس فعالاً بما فيه الكفاية لينضم إلى المونومير فتنتهي السلسلة التفاعلية ولا تبدأ سلسلة جديدة. ومثل هذا المركب بالطبع مثبط inhibitor (الفصل 2. 14). نذكر من هذه المثبطات الأمينات والفنولات والكيتونات.

وعلى الرغم من أن آلية عملها غير المفهومة، فإنه من الواضح أنها تتحول إلى جذور حرة لا تنضـم إلـى المونومـير، وبدلاً من ذلك فإنها إما أن تتحد مع بعضها أو يحدث لها عدم تناسب، أو تتحد مـع جـذر متنـامي آخـر موقفـة بذلـك السلسلة التفاعلية.

$$\sim CH_2-\underset{G}{CH}\cdot \;+\; \text{مثبط} \;\longrightarrow\; \sim CH_2-\underset{G}{CH_2} \;+\; \text{مثبط} \cdot$$

غير فعال: لايستطيع بدء سلسلة جديدة

وبما أنه حتى آثار من شوائب معينة تقوم بدور عملاء انتقال السلسلة أو بدور المثبطـات وتسـتطيع أن تتداخـل فـي عملية البلمرة، لذلك يجب أن تكون المونوميرات المستعملة من أنقى الكيماويات العضويـة فـي حالـة حديـة، إذا كـان الألكن منخفض التفاعلية وكان عميل الانتقال عالي التفاعلية يكون نقل السلسلة فعالاً بحيث لا تحدث بلمـرة. نلاحـظ ببساطة حدوث إضافة عميل الانتقال إلى الرابطة المزدوجة، وهو التفاعل الذي صادفناه فـي الفقـرة 9. 23. نذكـر مثـالاً على ذلك التفاعل الآتي:

$$n\text{-}C_6H_{13}CH{=}CH_2 + CBr_4 \xrightarrow{\text{بيروكسيد}} n\text{-}C_6H_{13}\underset{Br}{CH}CH_2CBr_3$$

> **مسألة 6.31** (أ) يمكن أن يؤدي انتقال السلسلة إلى تفريع الجزيء البوليمري. بين كيف يحدث هذا . ما هو عميل الانتقـال؟ (ب) تعـزى التفرعـات القصـيرة (أربـع أو خمـس ذرات كربونيـة) إلـى «الاغتيـاب back–biting». مـا المقصود بهذه العبارة؟ بيّن التفاعلات الكيميائية التي يحتمل حدوثها.

4.31 البلمرة المشتركة Copolymerization

درسنا حتى الآن فقط بلمرة مركب مونوميري وحيـد لتشـكيل بوليمـر متجـانس وهـو بوليمـر يتـالف مـن وحـدات متماثلة ما عدا بالطبع نهايتي الجزيء الطويل.

والآن إذا أخضع مزيج من مونوميرين أو أكثر لتفاعل البلمرة فإنه يتشكل بوليمـر مشـترك copolymer، وهـو بوليمـر يحتوي على نوعين أو أكثر من وحدات بوليمرية في الجزيء نفسه، نذكر على سبيل المثال:

$$\underset{\text{الستيرين}}{CH_2{=}\underset{Ph}{CH}} + \underset{\text{ميتاكريلات المتيل}}{CH_2{=}\overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{C}}} \xrightarrow{\text{مبدىء}} \underset{\text{متعدد الستيرين (بمشاركة ميتاكريلات المتيل)}}{\sim CH_2-\underset{Ph}{CH}-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{COOCH_3}{C}}\sim}$$

يمكن بالبلمرة المشتركة تصنيع مواد تختلف خواصها عن خواص كل من البوليمريـن المتجانسين، وبذلـك يمكـن إضافة بُعد آخر للتقانة. يعطي الستيرين مثلاً عند بلمرته وحيداً بوليمراً عازلاً جيـداً للكهربـاء، ويمكـن قولبتـه إلـى قطـع لأجهزة المذياع والتلفزة والسيارات. تؤدي بلمرته مع البوتاديئن بنسبة (30%) إلى تقسيته، وبلمرتـه مـع الاكريلونـتريل

بنسبة (20 - 30%) تزيد مقاومته ضد الصدمات والهيدروكربونات، أما مع انهيدريد المالئيك فتعطي بوليمراً مشتركاً يتحول بالحلمهة إلى مادة ذوابة في الماء، يمكن استعمالها عميلاً مبعثراً، كما تستعمل عميلاً في عمليات اللصق بالغراء.

وعندما يكون البوتاديئن هو المسيطر في البوليمر المشترك (البوتاديئن 75%، والستيرين 25%) يصبح عندها هذا البوليمر ممروناً، ومنذ الحرب العالمية الثانية أصبح البديل الرئيس للمطاط المصنوع في الولايات المتحدة.

يمكن صنع البوليمرات المشتركة ليس من مونوميرين فقط، بل من ثلاثة أو أربعة أو حتى أكثر. يمكن صنعها أيضاً ليس فقط بتفاعلات جذرية حرة متسلسلة، بل أيضاً بأية طريقة من طرائق البلمرة التي سندرسها مثل البلمرة الأيونية والتساندية والمرحلية. يمكن أن تتوزع الوحدات المونوميرية بطرائق مختلفة تتوقف على التقانة المستعملة. وقد رأينا أن هذه الوحدات يمكن أن تكون متناوبة على طول السلسلة أو عشوائية أو بدرجات مختلفة من الانتظام. يتألف البوليمر المشترك الكتالي block copolymer من قطع مؤلفة من أحد المونوميرين تتناوب مع قطع مؤلفة من المونومير الآخر:

$$\sim M_1M_1M_1M_1M_1{-}M_2M_2M_2M_2\sim$$ بوليمر مشترك كتالي

أما في البوليمر المشترك المطعّم graft copolymer فتكون السلسلة المشكلة من أحد المونوميرين مطعّمة بسلسلة متفرعة مشكلة من المونومير الآخر.

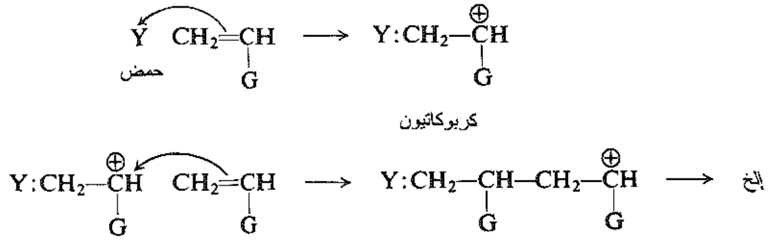
$$\begin{array}{c}\sim M_1M_1M_1M_1M_1M_1M_1\sim \\ | \\ M_2M_2M_2M_2\end{array}$$ بوليمر مشترك مطعّم

مسألة 7.31 يمكن تصنيع البوليمر المشترك المطعّم بإحدى العمليات الآتية. بين الكيمياء الأكثر احتمالاً لهذه العمليات وبين بنية المنتج في كل منها. (أ) يعالج متعدد البوتاديئن بالستيرين بوجود مُبدئ جذري حر. (ب) يعالج متعدد كلوريد الفينيل مع ميتا أكريلات المتيل بوجود فوق أكسيد البنزوئيل $(C_6H_5COO)_2$.

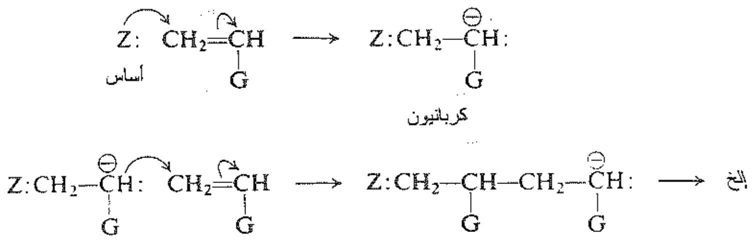
5.31 البلمرة الأيونية. البوليمرات الحية Ionic polymerization. Living polymers

يمكن أن تجري البلمرة السلسلية بالأيونات بدلاً من الجذور الحرة بوصفها جسيمات حاملة للسلسلة، وتكون هذه الأيونات إما كاتيونية أو أنيونية، وهذا يتوقف على نوع المبدئ المستعمل.

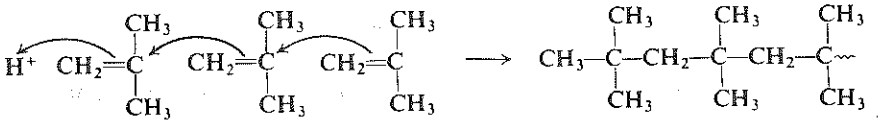
بلمرة كاتيونية



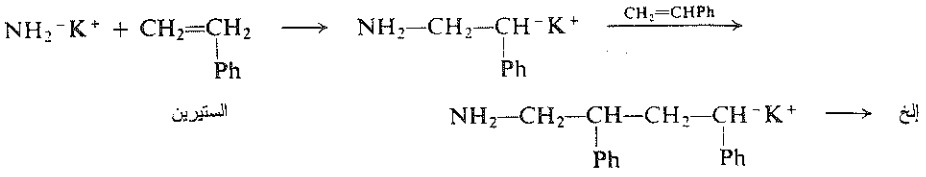
بلمرة أنيونية

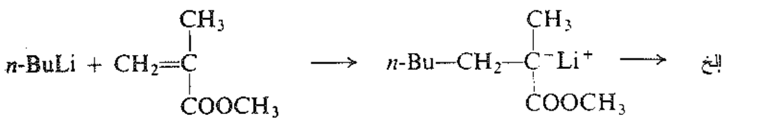


يجري بدء البلمرة الكاتيونية cationic polymerization بالحموض. يقوم الإيزوبوتيلين، مثلاً، بالبلمرة الكاتيونية متحولاً إلى مادة دبقة تستعمل في المواد اللاصقة. تعطي بلمرته المشتركة مع قليل من الإيزوبرين المطاط البوتيلي الذي يستعمل في صنع الإطارات الداخلية للسيارات، والقوارب المطاطية. يمكن لتحقيق هذه البلمرة استعمال تشكيلة من الحموض مثل حمض الكبريت، أو $AlCl_3$ أو BF_3 إضافة إلى آثار من الماء. يمكن النظر إلى هذه العملية وكأنها استمرار لعملية الديمرة التي نوقشت في الفقرة 15.9.



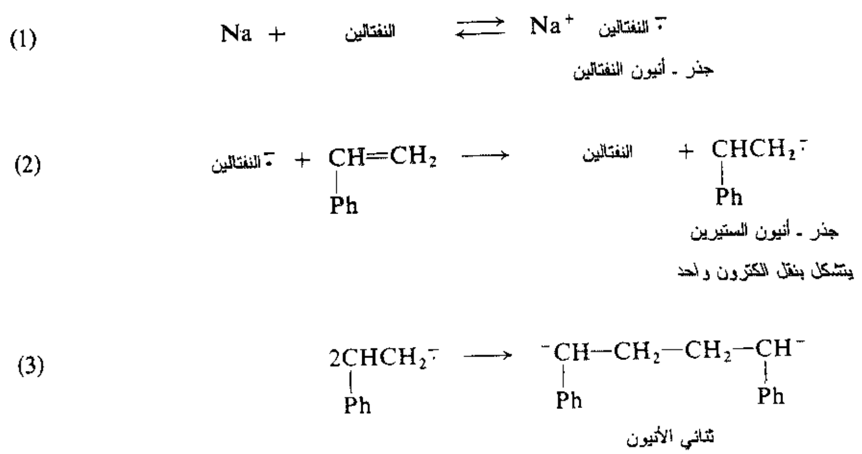
ويجري إبداء البلمرة الأنيونية anionic polymerizsation كما هو متوقع بالأسس مثل $Li^+NH_2^-$، والمركبات المعدنية العضوية مثل نظامي بوتيل الليثيوم. وفيما يلي مثال على هذه البلمرة:



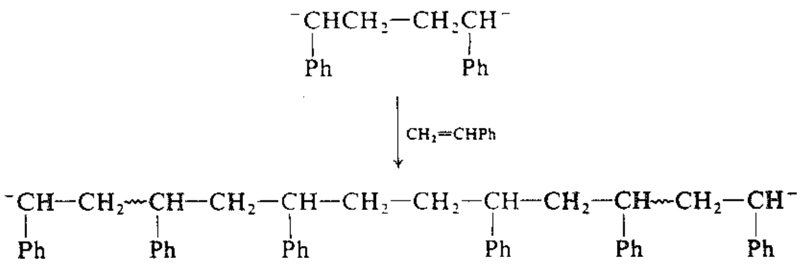


ميتاكريلات المتيل

ويمكن استعمال معادن فعالة مثل Na و Li، ويصبح البدء في هذه الحالة أعقد قليلاً، كما في بلمرة الستيرين بفعل معدن الصوديوم والنفتالين:

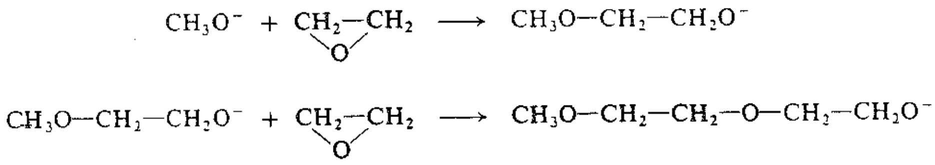


يمنح جذر الأنيون الكتروناً إلى الستيرين مشكلاً جذر أنيون الستيرين (2). وبعد ذلك تتديمر مثل الجذور الحرة الأخرى (3). ويعد ثنائي الأنيون الناتج مُبدِئاً حقيقياً، ويبدأ بالتنامي من الطرفين كليهما.



ليست البلمرة الأنيونية قصراً على النوع الفينيلي من المركبات والتي تجري عبر الإضافة إلى الروابط المزدوجة كربون - كربون.

فيتحول أكسيد الإيتيلين، مثلاً، بوجود كمية صغيرة من الأساس إلى بوليمر ذي وزن جزيئي مرتفع.



مسألة 8.31 يميل وجود الميتانول أثناء بلمرة أكسيد الإيتيلين بوساطة متوكسيد الصوديوم إلى تخفيض الوزن الجزيئي للمنتج.

(أ) كيف تفسر دور الميتانول في ذلك؟ ما هي العملية التي يشرحها هذا المثال؟ (ب) ما هو المنتج المتشكل عند استعمال كمية أكبر من الميتانول؟

في عام 1956 قدم ما يكل سوارك من جامعة نيويورك في سيراكوز تقريرياً تضمن المشاهدات التالية. عندما عولجت عينة من الستيرين بقليل من نفتالين الصوديوم بوصفه مُبدئاً، حدثت بلمرة سريعة انتهت في ثوان معدودة. وعند

إضافة زيادة من الستيرين حدثت بلمرة أيضاً، وقد أظهرت قياسات اللزوجة أن الوزن الجزيئي لمتعدد الستيرين كان أعلى من ذي قبل. لوحظ عند إضافة دفعة من البوتاديئن بدلاً من الدفعة الثانية للستيرين حدوث بلمرة أيضاً، ولكن وجد أن المنتج لا يحتوي على بوليمر متجانس، بل وجد أن جميع الوحدات الستيرينية أصبحت قطعة من بوليمر مشترك كتالي مع البوتاديئن. كيف تفسر هذه النتائج؟

لم نتعرض حتى الآن لمراحل انتهاء السلسلة في البلمرة الأيونية. يستطيع الكربوكاتيون المتنامي في البلمرة الكاتيونية، مثلاً، القيام بأحد تفاعلين مألوفين، فإما أن يطرح بروتوناً معطياً ألكناً، أو يتحد مع أنيون. أما في البلمرة الأنيونية فتتحقق مرحلة الانتهاء، بخاصة، بتفاعل الكربانيون المتنامي مع إحدى الشوائب أو مع جزيء ليس جزءً ضرورياً من المنظومة البوليمرية. لا توجد مراحل إنتهاء، أو على الأقل لا تحدث هذه المراحل بسرعة عندما تكون شروط البلمرة مُتحكم فيها بعناية. ويتوقف التفاعل عندما يُستهلك المونومير بأكمله. غير أن المزيج التفاعلي يحتوي على ما سماه العالم سوارك جزيئات البوليمر الحية. عندما تلقم هذه الجزيئات بمونومير إضافي سواء الستيرين أو البوتاديئن، مثلاً، فإنها تستمر في النمو. فهي ليست خالدة، ويمكن أن تموت بإضافة مركب يتفاعل مع الكربانيون مثل الماء. ويعد توليد بوليمرات حية أمراً مهماً جداً من الناحية العملية، إذ يوفر وسيلة أفضل في تصنيع البوليمرات المشتركة الكتالية، ويسمح بإدخال تشكيلة من الزمر الطرفية.

مسألة 9.31 أرسم البنية المتوقعة من إخماد متعدد الستيرين الحي بأي من الكواشف الآتية: (أ) الماء؛ (ب) ثنائي أكسيد الكربون ثم الماء؛ (جـ) كمية قليلة من أكسيد الإيتيلين ثم الماء؛ (د) كمية كبيرة من أكسيد الإيتيلين ثم الماء.

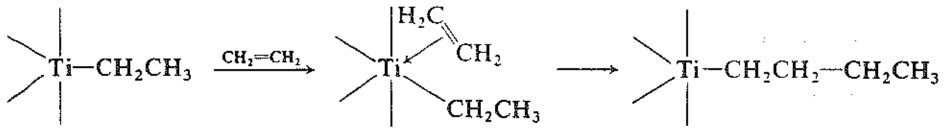
6.31 البلمرة التساندية Coordination polymerization

كانت جميع البلمرة الفينيلية ذات الأهمية التجارية تقريباً حتى عام 1953 من نوع البلمرة بالجذور الحرة. ومنذ ذلك الوقت ظهر نوع جديد من البلمرة أحدث ثورة في هذا المجال وهي البلمرة التساندية. وقد توصل العالمان كارل زيغلر من معهد ماكس بلانك لأبحاث الفحم ـ وجيوليو ناتا من معهد البوليتيكنيك في ميلانو إلى اكتشافات هامة، فقد طورا حفازات تسمح بالتحكم في عملية البلمرة إلى درجة لم تكن ممكنة قبل ذلك، وحازا سوية على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1963 على عملهما هذا.

رأينا في الفصل 29 أمثلة على القوة المتميزة لمعقدات المعادن الانتقالية في سير التفاعلات والتحكم فيها. نتعرف في هذا الفصل على حفازات أخرى لعمليات البلمرة.

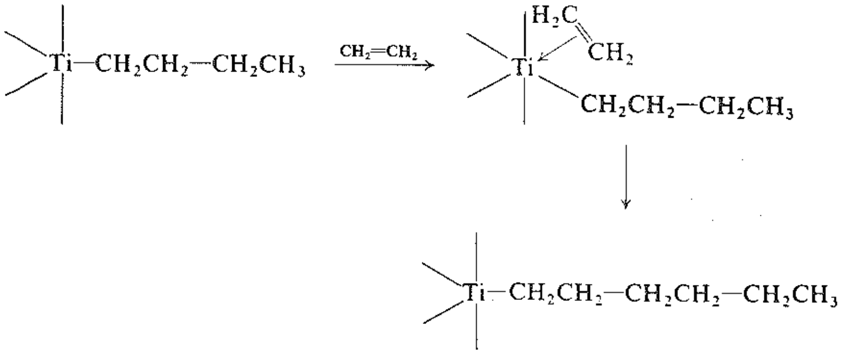
تتألف حفازات زيغلر ـ ناتا Ziegler–Natta من ملح معدن انتقالي وهو تحديداً ثلاثي كلوريد التيتانيوم ومركب ألكيلي معدني مثل ثلاثي إتيل الألمنيوم. تتفاعل هذه المواد مشكلة حفازاً فعالاً هو معقد التيتانيوم الحامل زمرة إتيل واحدة.

ندخل الألكن (الإيتيلين مثلاً) إلى التفاعل. فيربط الألكن نفسه وفقاً للآلية العامة المقبولة إلى التيتانيوم برابطة π، حيث تتراكب السحابة الالكترونية π مع مدار فارغ في المعدن (الفقرة 29. 5).



وبعد ذلك ترتبط زمرة الإتيل والألكن بالمعدن، ثم تحدث المرحلة الأولى من عدد من المراحل المتشـابهة. تحشر وحدة الإيتيلين نفسها بين المعدن وزمرة الإتيل. ونتيجة لذلك تصبح زمرة نظامي بوتيل مرتبطة بالتيتانيوم بدلاً من زمـرة الإتيل. ويصبح موقع الارتباط الذي كانت تشغله زمرة الإتيل فارغاً ثانية، ويعود الحفاز للعمل من جديد. يرتبط جـزيء آخر من الإيتيلين بالمعدن بالرابطة π، ثم يقوم بحشر نفسه بيـن المعـدن والألكيـل مشـكلاً هـذه المـرة زمـرة نظـامي هكسيل.

وهكذا تستمر العملية مراراً وتكراراً، وتتنامى أثناء ذلك الزمـرة الألكيليـة بمقـدار ذرتيـن كربونيتيـن فـي كـل دورة. وأخيراً يمكن للسلسلة الطويلة أن تنفصل عن المعدن نتيجة انحشار ذرة هيدروجين مشكلة جزيئاً من متعدد الإيتيلين.

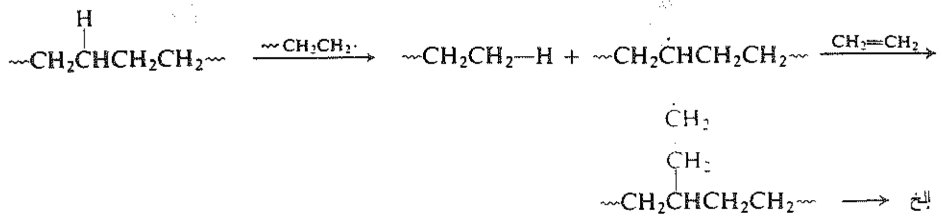


سنرى الآن مثالاً آخر على السيمفوريا symphoria وهي تعني تقريب الجزيئات إلى بعضها مـن أجـل غـرض مفيـد. يوجد تشابه ملفت للأنظار بين هذه الآلية وآليات الهدرجة المتجانسة (الفقرات 5.29 ـ 7.29) وعملية الأوكسو (الفقـرة 8.29). يحمل التيتانيوم زمرة الألكيل، أما الروديوم أو الكوبالت فقد حملا الهيدروجين. وفي كـل حالـة يوجـد موضـع ارتباط شاغر (مدار فارغ) على المعدن، يستطيع الألكن الارتباط به عبر الكتروناته π قبل أن يحشر نفسه بيـن التيتـانيوم والألكيل، أو بين الروديوم والهيدروجين، أو بين الكوبالت والهيدروجين. والتفاعل بمجمله هنا هـو تفـاعل إضافـة مثـل التفاعلات الأخرى المشار إليها أي أن عملية الانحشار تكون في النهاية إضافة للمعدن والألكيل عبر الروابط المزدوجة.

تمتاز البلمرة بوساطة حفازات زيغلر ـ ناتا بفائدتين مهمتين تتفـوق بهمـا علـى البلمـرة بـالجذور الحـرة: (أ) تعطـي جزيئات بوليمرية خطية؛ (ب) تسمح بالتحكم الكيميائي الفراغي.

أولاً: يتصف متعدد الإيتيلين المصنع بعمليـة الجـذور الحرة باحتوائـه علـى سلاسـل شـديدة التفـرع بسـبب انتقـال السلسلة، التي هي من نوع خاص والتي يكون عميـل انتقـال السلسـلة فيـه جـزيء بوليمـري. لا تنضـم الجـذور الحـرة المتنامية عند درجات الحرارة العالية التي تتطلبها هذه البلمرة الخاصـة إلـى الرابطـة المزدوجـة للمونومـير فحسـب، بـل يحصل نزع للهيدروجين من السلسلة المتكونة قبلاً. يولد هذا النزع مركزاً جذريـاً حـراً يسـتطيع الفـرع أن ينمـو منـه. تتنضد جزيئات متعدد الإيتيلين هذه إلـى جـانب بعضهـا بشـكل رديء وعشـوائي، ويقـال عندئـذ أن للمركـب تبلوريـة

منخفضة، ويملك نقطة انصهار منخفضة، وهو ضعيف ميكانيكياً.



وعلى العكس من ذلك، يكون متعدد الإيتيلين المصنع بالعملية التساندية في الحقيقية غير متفرع. تتنضد هذه الجزيئات غير المتفرعة إلى جانب بعضها جيداً ويكون للبوليمر درجة تبلورية عالية، ويملك نتيجة لذلك نقطة انصهار وكثافة أعلى مما هي في متعدد الإيتيلين منخفض الكثافة، كما أنه أقوى ميكانيكياً. وسندرس في الفقرة 8.31 تبلورية البوليمرات وأثرها في خواصها.

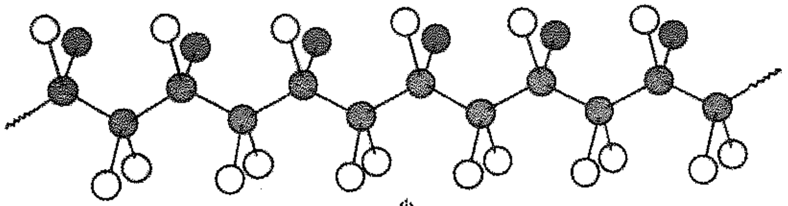
ثانياً: حدث تطور هائل في البلمرة التساندية وهو التحكم الكيميائي الفراغي فيها. فيستطيع البروبيلين، مثلاً، أن يتبلمر وفق ثلاثة ترتيبات مختلفة (الشكل 1.31):

متماثلة الترتيب isotactic وتقع جميع زمر المتيل فيه على جانب واحد من السلسلة الممتدة؛ ومتناوبة الترتيب syndiotactic وتتناوب زمر المتيل فيه بانتظام من جانب إلى جانب؛ واللاترتيبي atactic وتتوزع فيه زمر المتيل عشوائياً على جانبي السلسلة.

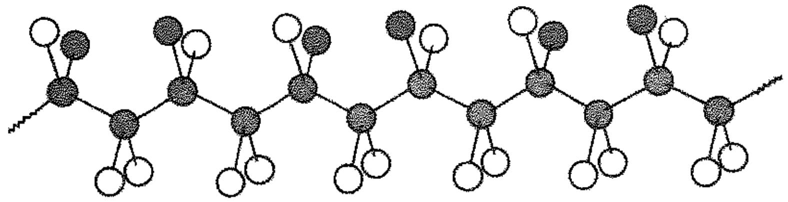
يمكن تصنيع كل من هذه البوليمرات المتحاكية فراغياً باختيار مناسب للشروط التجريبية مثل الحفاز ودرجة الحرارة والمذيب. متعدد البروبيلين اللامتراتب مادة مطاطية طرية ومرنة. أما متعدد البروبيلين متماثل الترتيب ومتعدد البروبيلين متناوب الترتيب فهما على درجة عالية من التبلورية، ويسمح انتظام البنية لجزيئات كل منهما بالتنضد جيداً إلى جانب بعضها وينتج سنوياً ما يزيد عن ثلاثة بلايين باوند متعدد البروبيلين متماثل الترتيب، الذي يخضع إما للقولبة أو البثق على هيئة ألواح أو أنابيب أو شعيرات. وهو يعد أحد الألياف الاصطناعية الرئيسة.

تسمح الحفازات التساندية أيضاً بالتحكم الكيميائي الفراغي حول الرابطة المزدوجة كربون ـ كربون. تؤدي بلمرة الإيزوبرين بوساطة هذه الحفازات إلى مواد مشابهة في الحقيقة للمطاط الطبيعي وهو مقرون-1،4-متعدد الإيزوبرين (أنظر الفقرة 11. 24). يمكن النظر إلى هذا المثال على أنه اصطناع انتقائي فراغياً (الفقرة 2.10)، وهو يشبه في ذلك تشكل متعدد البروبيلين المتماثل الترتيب والهدرجة بحفاز ويلكنسون.

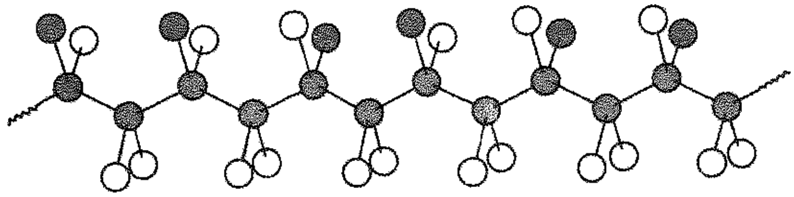
يمكن تكييف بلمرة الإيتيلين بوساطة حفاز زيغلر ــ ناتا للحصول على جزيئات متوسطة الحجوم ($C_{20} - C_6$) وحاوية زمراً وظيفية معينة. إذا سخنت، مثلاً، الألكيلات المعدنية المتشكلة مبدئياً بوجود الإيتيلين وحفاز من النيكل، فإن الزمر الهيدروكربونية تنزاح على هيئة 1-ألكنات مستقيمة السلسلة ذات عدد زوجي من ذرات الكربون. تستهلك كميات كبيرة من مثل هذه الألكنات التي يتراوح عدد ذرات الكربون فيها ما بين C_{12} و C_{20} في صناعة المنظفات (الفقرة 6.33).



(أ)



(ب)



(جـ)

الشكل 1.31 : متعدد الستيرين (أ) متماثل الترتيب. (ب) متناوب الترتيب. (جـ) لا ترتيب.

$$M\text{–}(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{حرارة}]{Ni\ \text{،}CH_2{=}CH_2} CH_2{=}CH\text{–}(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2CH_3$$

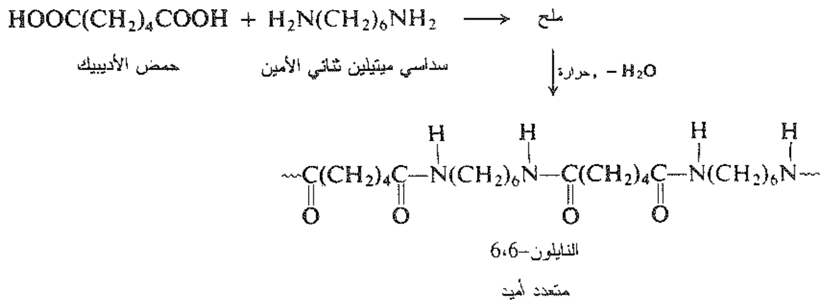
ويمكن للألكيلات المعدنية أن تتأكسد بالهواء معطية كحولات أولية مستقيمة السلسلة.

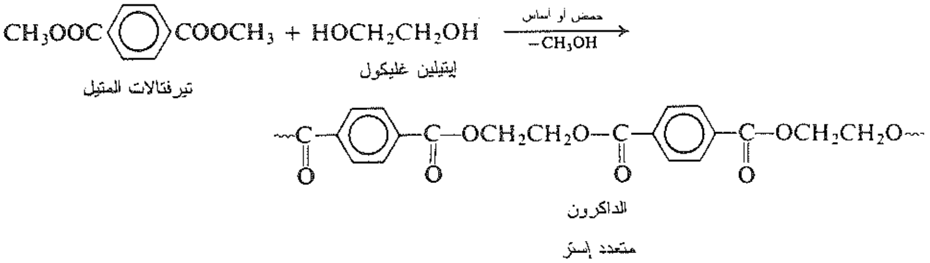
$$M\text{–}(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow[30\ \text{-}\ 95°\text{س}]{\text{هواء}} M\text{–}O(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3 \xrightarrow[40°\text{س}]{H_2SO_4\ \text{،}H_2O} HO(CH_2CH_2)_nCH_2CH_3$$

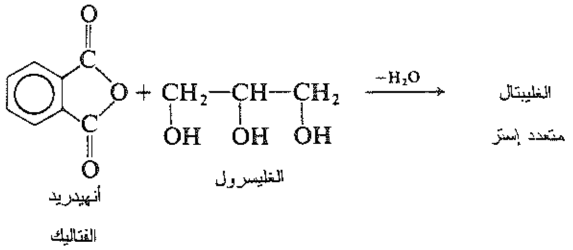
«يشغل الكيميائي الذي ينطلق في بناء جزيئة ضخمة، الموضع نفسه الذي يشغله المهندس المعماري الذي يصمم البناء. فهو يملك عدداً من الكتل البنائية المختلفة الأشكال والحجوم، ويتلخص واجبه في جمعها مع بعضها في بناء يخدم هدفاً معيناً... ما يجعل كيمياء البوليمرات العالية أكثر إثارة الآن هو أنها جاءت خلال السنوات القليلة الاخيرة باكتشاف طرائق جديدة حول جمع هذه الكتل البنائية مع بعضها، هذه الطرائق الواعدة بإنتاج ضخم من المواد التي لم تكن موجودة على الأرض قبلاً». جيوليو ناتا، مجلة ساينتفيك أميركان Scientific American، سبتمبر 1957 الصفحة 98.

7.31 البلمرة المرحلية Step–reaction polymerization

تتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأمينات معطية الأميدات، ومع الكحولات معطية الإسترات. عندما يتفاعل الحمض الذي يحتوي على أكثر من زمرة كربوكسيلية COOH– مع أمين يحتوي على أكثر من زمرة NH_2–، أو مع كحول يحتوي على أكثر من زمرة OH– تكون المنتجات متعددات الأميدات ومتعددات الإستر نذكر منها مثلاً:







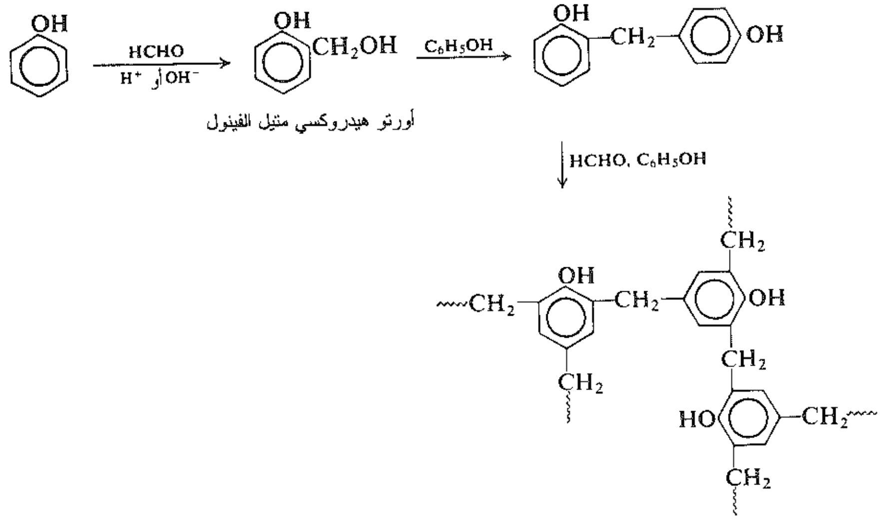
هذه هي أمثلة على البلمرة المرحلية (الفقرة 2.31). ولا يعتمد هذا التفاعل، خلافاً للبلمرة السلسلية، على الجذور الحرة أو الأيونات الحاملة للسلسلة. وهو يختلف أيضاً بكون مراحله مستقلة تماماً عن بعضها؛ وتحدث هذه المراحل بفضل وجود أكثر من زمرة وظيفية واحدة في الجزيء المونوميري.

إذا احتوى جزيء المونومير على زمرتين وظيفيتين فإن نمو السلسلة يمكن أن يحدث في اتجاهين فقط، ويتكون نتيجة ذلك بوليمر خطي كما في الداكرون. أما إذا حصل التفاعل عند أكثر من موقعين في المونومير، فإن المنتج يكون بوليمراً شبكياً فراغياً على درجة عالية من الارتباط المتشابك cross-linked، كما في الغليبتال وهو ألكيد راتنجي. الداكرون والغليبتال من متعددات الإستر، وتختلف بنياتهما عن بعضهما تماماً، وسنرى أن استعمالاتهما مختلفة أيضاً.

مسألة 10.31 اكتب البنية الممكنة لألكيد راتنجي يتشكل من أنهيدريد الفتاليك والغليسرول آخذاً في حسبانك النقاط التالية: (أ) يتشكل في المرحلة الأولى متعدد إستر خطي (أيّ من الزمر الهيدروكسيلية تتأستر بسرعة أكبر، الأولية أم الثانوية؟) (ب) في المرحلة الثانية ترتبط الجزيئات الخطية ارتباطاً متشابكاً معطية شبكة جسيئة نوعاً ما.

تستطيع البلمرة المرحلية أن تتضمن تشكيلة واسعة من الزمر الوظيفية وتشكيلة واسعة من الأنماط التفاعلية.

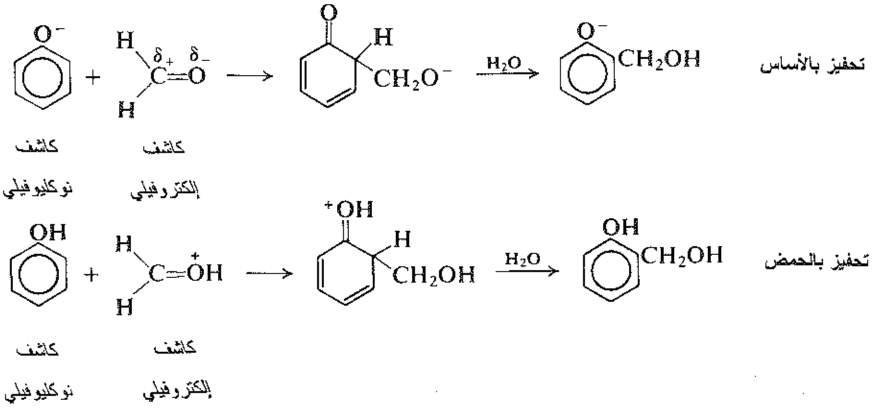
لا تزال البوليمرات الناتجة من تفاعل الفينول والفورم ألدهيد والتي تعد من أقدم البوليمرات الاصطناعية مهمة للغاية. وهذه البوليمرات هي راتنجات الفينول ـ الفورم ألدهيد وينتمي إليها الباكاليت. عندما يعالج الفينول بالفورم ألدهيد بوجود قلوي أو حمض تنتج مادة مرتفعة الوزن الجزيئي ويكون عدد كبير من الحلقات الفينولية مرتبطة ببعضها بزمر $-CH_2-$.



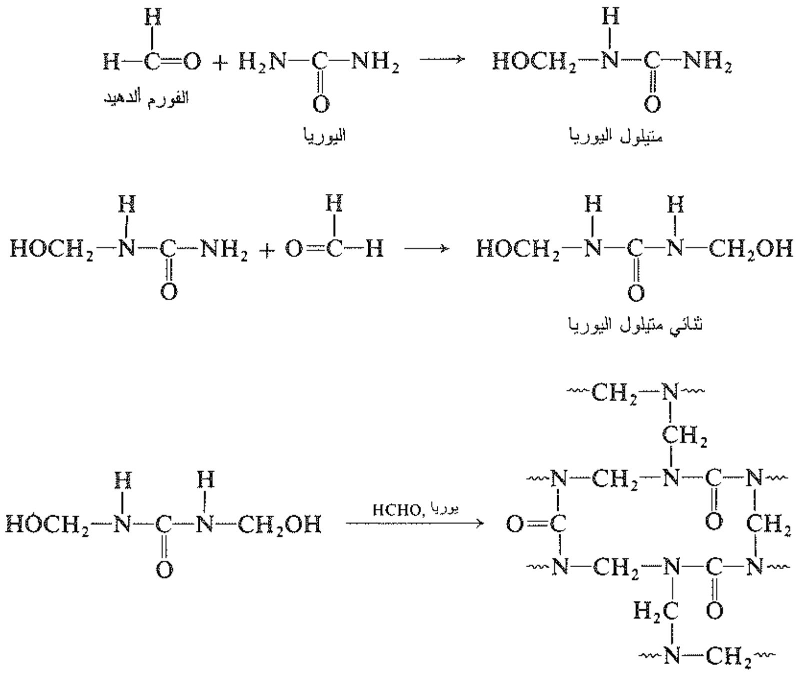
يعتقد أن المراحل التي يتضمنها تشكيل البوليمر هي الآتية:

يتفاعل الفينول أولاً مع الفورم ألدهيد مشكلاً أورتو ـ أو بارا ـ هيدروكسي متيل الفينول. يتفاعل هذا الأخير مع جزيء آخر من الفينول فيفقد جزيئاً من الماء مشكلاً مركباً ترتبط فيه الحلقتين بزمرة $-CH_2-$ تستمر هذه العملية بعد ذلك معطية منتجاً مرتفع الوزن الجزيئي. وبما أن المواضع الثلاثة في جزيء الفينول حساسة تجاه الهجوم، فإن المنتج النهائي يحتوي على ربطات متشابكة عديدة وبالتالي يكون لها بنية جسيئة ثلاثية البعد. وهكذا يكون المنتج بوليمراً شبكياً فراغياً، وتعكس خواصه هذه البنية (الفقرة 8.31).

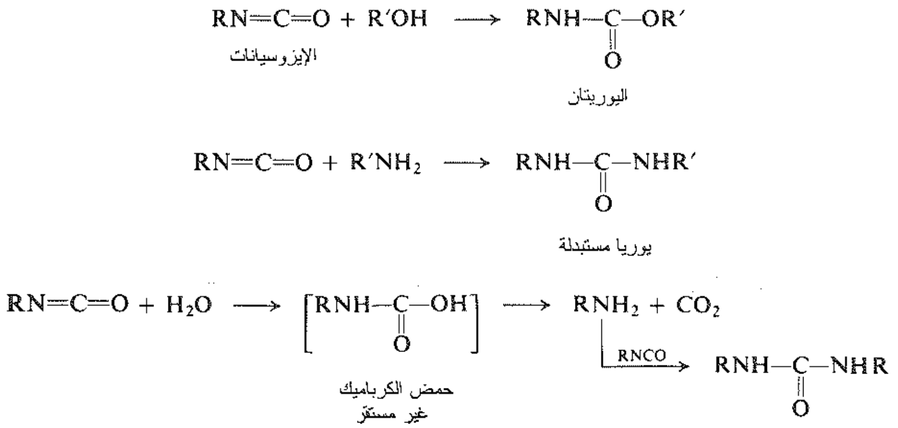
يمكن النظر إلى المرحلة الأولى على أنها استبدال الكتروفيلي على الحلقة بالكربون المعوز الكترونياً في الفورم ألدهيد وإضافة نوكليوفيلية للحلقة العطرية إلى زمرة الكربونيل. يحفز الأساس التفاعل بتحويله الفينول إلى أيون الفينوكسيد الأكثر تفاعلية (الأكثر نوكليوفيلية). أما الحمض فيحفز برتنة الفورم ألدهيد وزيادة العوز الالكتروني عند كربون الكربونيل.



تستطيع اليوريا بوصفها ثنائي أميد تشكيل بوليمرات؛ فهي تتفاعل مع الفورم ألدهيد مشكلة راتنجات اليوريا ـ الفورم ألدهيد ذات الأهمية العظيمة في عالم المنتجات البلاستيكية المقولبة. ويتشكل هنا أيضاً بوليمر شبكي فراغي.



تقوم الإيزوسيانات العضوية RNCO بتفاعلات من الأنماط الآتية (قارن مع الفقرة 23.20)، التي استعملت جميعها بطريقة أو بأخرى في اصطناع البوليميرات. يعطي تفاعل الكحولات ثنائية الهيدروكسيل مع ثنائي الإيزوسيانات متعددات اليوريتان المهمة.



> **مسألة 11.31** اكتب بنية البوليمر المتوقعة من تفاعل 1،2–الإيتان ديول و 2،4–ثنائي إيزوسيانات التولوين، $2,4\text{–}(OCN)_2C_6H_3CH_3$.

8.31 بنية الجزيئات الضخمة وخواصها Structure and properties of macromolecules

الخاصة المميزة للجزيئات الضخمة التي تكلمنا عنها هي ضخامة حجمها. ويملك هذا الحجم تأثيراً ضئيلاً على الخواص الكيميائية. فتتفاعل الزمرة الوظيفية كما نتوقعها، سواء كانت موجودة في جزيء كبير أو صغير، فالإستر يتحلمه والإيبوكسيد يخضع لفتح الحلقة والهيدروجين الألليلي حساس تجاه انتزاع الجذور الحرة له.

مسألة 12.31 صف الكواشف والشروط التي يمكنك توقعها (إن وجدت) للقيام بتشطير البوليمرات الطبيعية المذكورة في المسألة 2.31 إلى مونوميرات.

المسألة 13.31 عندما يعالج متعدد (أسيتات الفينيل) بالميتانول (ن.غ 65°س) بوجود قليل من حمض الكبريت، تتقطر من المزيج التفاعلي مادة نقطة غليانها 57°س مخلفة وراءها بوليمراً جديداً.

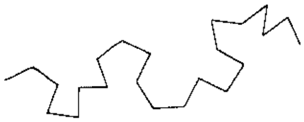
(أ) ما هو التفاعل الذي يحدث؟ ما هي بنية البوليمر الجديد؟ لماذا يجب أن يحضر هذا البوليمر بهذه الطريقة غير المباشرة؟

(ب) عندما يعالج هذا البوليمر الجديد بنظامي البوتير ألدهيد بوجود قليل من حمض الفسفوريك يتشكل بوليمر ثالث هو البوتفار butvar الذي يستعمل في صنع زجاج مأمون. ما هو التفاعل الذي يحدث هنا، وما هي بنية البوتفار؟

تختلف الجزيئات الضخمة في خواصها الفيزيائية عن الجزيئات العادية، وتتوقف هذه الخواص على الوظائف الخاصة لهذه الجزيئات.

نبدأ دراسة هذه الخواص بالنظر في خاصة التبلورية. نحن نعرف أن الوحدات البنيوية (وهي الجزيئات في حالة المركب غير الأيوني) تكون مرتبة في البنية البلورية الصلبة بطريقة منتظمة ومتناظرة جداً وبأسلوب هندسي يتكرر باستمرار. إذا انتظم الجزيء الطويل وفق هذا الاسلوب فإنه لن يتمكن من تشكيل عقد أو الالتفاف على نفسه في تهايؤ عشوائي، بل يجب أن يمتد على هيئة متعرجة zig–zag (أنظر الشكل 2.31).

(أ)



(ب)

الشكل 2.31 : سلسلة طويلة (أ) في تهايؤ عشوائي (ب) سلسلة ممتدة.

يوافق هذا النقص في العشوائية أنتروبية غير مفضلة لهذه المنظومة (الفقرات 23.2 و 11.19). يسمح انتظام الجزيئات وتنضيدها المحكم في البلورة، من جهة أخرى، بحدوث قوى بين - جزيئية قوية مثل الارتباط الهيدروجيني والتجاذبات ثنائي قطب - ثنائي قطب وقوى فاندرفالس التي يكون نتيجتها أنتالبية مفضلة (محتوى حراري).

سنرى أن لعبة شد الحبل بين الأنتروبية والأنتالبية هي العامل المفتاحي في تعيين المجال الذي يمكن استخدام هذه الجزيء الضخم فيه.

وعموماً، لا يوجد البوليمر العالي الذي يكون في هيئة بلورية كاملة، ولا حتى البوليمر الذي يمكن أن نتوقع من انتظام بنيته الجزيئية أن يسمح بوجود مثل هذه البنية البلورية. والمشكلة هي حجم الجزيء. فحالما يبدأ تصلب البوليمر ترتفع لزوجة المادة، وتجد الجزيئات صعوبة في الحركة وصعوبة في ترتيب سلاسلها الطويلة في أسلوب منتظم يتطلبه التهايؤ البلوري.

تصبح السلاسل متشابكة، ويجب أن يتضمن تغير شكل السلسلة دوراناً حول الروابط الأحادية، ويصبح هذا صعباً بسبب إعاقة التأرجح حول الزمر المتدلية. عندئذ تشكل البوليمرات مواداً صلبة تتألف من مناطق تبلورية تدعى البذور البلورية crystallites وتكون مدفونة في المادة عديمة الشكل. نعرِّف درجة التبلورية degree of crystallinity لبوليمر ما على أنها المدى الذي تتشكل فيه البذور البلورية.

مسألة 14.31 على الرغم من أن كلاً من البوليمرين متعدد (كلوريد الفينيل) ومتعدد (كلوريد الفينيليدين) يحضر بالعملية الجذرية الحرة فإن البوليمر الأول عديم الشكل أما الآخر فعلى درجة عالية من التبلور. كيف تعلل هذا الاختلاف؟ (علماً بأن كلوريد الفينيليدين هو 1،1-ثنائي كلورو الإيتان).

لنختبر الاستعمالات المختلفة للبوليمرات، ونرى كيف تعتمد على بناها الجزيئية وما بين الجزيئية.

تتميز الألياف طويلة ورفيعة وخيطية المظهر بقوة امتطاط (سحبٌ) كبيرة في اتجاه الليف. تعد الألياف الطبيعية مثل القطن والصوف والحرير نموذجية. يمكن فتل الألياف وتحويلها إلى خيوط ثم نسجها على هيئة أقمشة أو غمرها في مادة بلاستيكية لزيادة قوتها.

يمكن أن تكون قوة الامتطاط (الشد) كبيرة جداً، وهناك بعض الألياف الاصطناعية تنافس من حيث أهميتها الفولاذ.

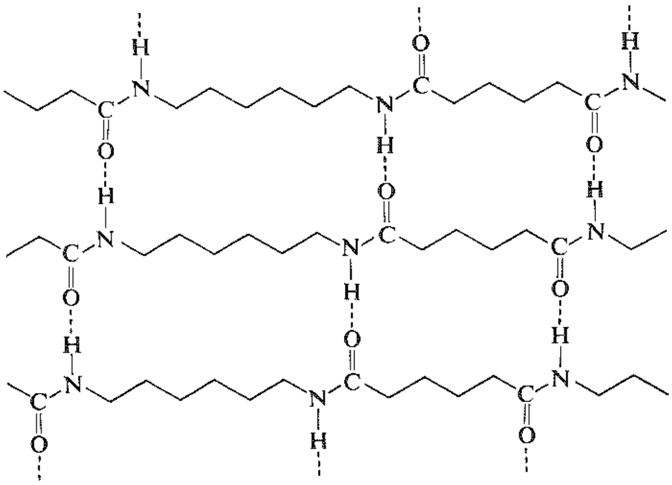
تنعكس خاصيات الألياف من حيث ضخامتها على المستوى الجزيئي، فالجزيئات طويلة ورفيعة وخيطية المظهر أيضاً. بالإضافة إلى ذلك، وهو الأهم، أن الألياف تتوضع ممتدة إلى جانب بعضها ومتراصة في اتجاه الليف. تكمن قوة الليف، في نهاية الأمر، في قوة الروابط في السلاسل البوليميرية. ويحدث تراص الألياف هذا بسحب (مط) المادة البوليميرية. وتستقر الجزيئات بهذه الطريقة بمجرد تراصها (اصطفافها)، وتفوق التجاذبات ما بين الجزيئية على ميل هذه الجزيئات للعودة إلى التشابك والتعقيد والالتفاف. تتفوق الأنتالبية في الليف على الأنتروبية. وتترافق هذه الدرجة العالية من التوجيه الجزيئي عادة (وليس دائماً) بتبلورية محسوسة.

المتطلبات الأساسية في الليف هو شكله الجزيئي الذي يسمح بتراصف الألياف جنباً إلى جنب، والقوى بين الجزيئية هي القوة التي تحافظ على هذا التراصف، بالإضافة إلى ذلك تمنع هذه القوى بين الجزيئية انزلاق إحدى الجزيئات عن الأخرى. والآن ما هي هذه القوى بين الجزيئية؟

نذكر من الألياف الاصطناعية الأساسية متعددات الأميد (النايلونات)، ومتعددات الإستر (الداكرون والتيريلين والفيكرون) ومتعدد الأكريلونتريل («ألياف الأكريليك» والأورلون والأكريلان) ومتعددات اليوريتان (السباندكس والفيكرا) ومتعدد البروبيلين المتماثل الترتيب. ترتبط السلاسل الجزيئية في النايلون ومتعددات اليورتيان ببعضها بروابط هيدروجينية (الشكل 3.31). تؤدي زمر الكربونيل والسيانو القطبية في متعددات الإستر ومتعددات الأكريلونتريل إلى تجاذبات (ثنائي قطب ـ ثنائي قطب) قوية. تتراصف السلاسل المنتظمة فراغياً في متعدد البروبيلين مع بعضها جيداً بصورة تصبح معها قوى فاندرفالس قوية بصورة كافية تسمح لها بالمحافظة على هذا التراصف.

يملك الممرون elastomer درجة عالية من المرونة المميزة للمطاط، ويمكن أن يتشوه إلى حد كبير ثم يعود ثانية إلى شكله الأصلي، فهو يستطيع، مثلاً، أن يتمدد إلى ثمانية أمثال طوله الأصلي. تشبه الممرونات الألياف من حيث جزيئاتها التي تكون طويلة ورفيعة، وهي تشبه الألياف أيضاً في تراصف جزيئاتها عند امتطاط المادة. ويتلخص الخلاف

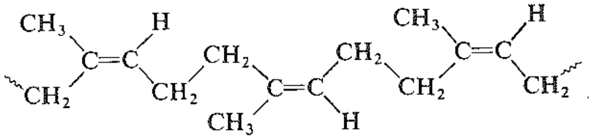
الكبير بينهما في أنه عندما تزول قوة الامتطاط لا تبقى السلاسل الجزيئية في الممرون ممتدة ومتراصفة، بل تعود إلى تهايؤاتها العشوائية الأصلية المفضلة أنتروبياً. فهي لا تبقى متراصفة لأن القوى بين الجزيئية الضرورية لربطها بتلك الطريقة تكون أضعف مما هي في الليف. وعموماً لا تحتوي الممرونات على زمر عالية القطبية أو مواضع تناسب الارتباط الهيدروجيني، كما أن السلاسل الممتدة لا تتراصف مع بعضها جيداً بصورة تكفي لقوى فاندرفالس لتقوم بعملها. تتفوق الأنتروبية في الممرون على الأنتالبية.



الشكل 3.31 : الارتباط الهيدروجيني في البذور البلورية في النايلون -6,6.

يوجد متطلب آخر وهو أن السلاسل الطويلة للممرون يجب أن تتصل ببعضها بربطات متشابكة أحياناًكافية لمنع انزلاق الجزيئات إحداها عن الأخرى. يجب أن لا تكون هذه الربطات كثيرة إلى درجة تجريد السلاسل من ليونتها الضرورية للامتداد والعودة ثانية إلى العشوائية.

يوضح المطاط الطبيعي هذه المتطلبات البنيوية للممرون، وهي تكونه من سلاسل طويلة لينة، وقوى بين جزيئية ضعيفة وارتباط متشابك عرضي. والمطاط الطبيعي هو مقرون-1،4-متعدد الإيزوبرين. وهو لا يحتوي على مبادلات عالية القطبية، ويكون التجاذب ما بين الجزيئي محدوداً إلى درجة كبيرة بقوى فاندرفالس، وهذه القوى ضعيفة لأن جميع التشكيلات حول الروابط المزدوجة من النوع المقرون.



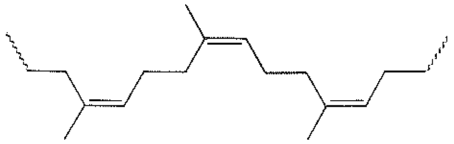
مطاط طبيعي

جميع التشكيلات من النوع المقرون

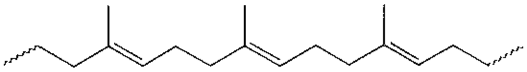
يبين الشكل 4.31 مقارنة بين سلاسل المطاط وسلاسل مماكبه الفراغي المفروق. يمكننا أن نرى أن التشكيل المفروق يسمح للسلاسل المتعرجة zig-zag العالية الانتظام بالتراصف جيداً مع بعضها. بينما لا يتمكن التشكيل المقرون من فعل ذلك.

يتشكل المماكب الفراغي الذي تكون جميع تشكيلاته من النوع المفروق طبيعياً على شكل مادة تعرف بالغوتا بيرتشا gutta percha وهي عالية التبلور وليست مرنة.

(أ)



(ب)



الشكل 4.31 : سلاسل ممتدة من (أ) المطاط الطبيعي، مقرون-1،4-متعدد الإيزوبرين (ب) الغوتا بيرتشا، وهي مماكبه الفراغي المفروق.

كنا قد رأينا أنه يمكن تحقيق الارتباط المتشابك في المطاط بالبركنة vulcanizing أي التسخين مع الكبريت الذي يؤدي إلى تشكيل جسور كبريتية بين الجزيئات. ويتضمن هذا التفاعل مواضع ألليلية فعالة، ولذلك فهي تعتمد على الرابطة المزدوجة في البوليمر.

يعد مطاط الستيرين - البوتاديئن SBR الممرون الاصطناعي الرئيس، وهو بوليمرمشترك يتشكل من البوتاديئن (75%) والستيرين (25%) في شروط البلمرة بالجذور الحرة، وهو ينافس المطاط الصناعي في الاستعمال الرئيس للممرونات وهي صناعة إطارات السيارات. يمكن اصطناع متعدد البوتاديئن ومتعدد الإيزوبرين المقرونين كلية بالبلمرة وفق زيغلر - ناتا.

يكون الممرون الذي هو متعدد الديئن إما كلياً أو في معظمه على درجة عالية من عدم الإشباع. غير أنه يشترط في الممرون أن يحتوي على عدم إشباع كاف يسمح بالارتباط المتشابك.

فيلزم، مثلاً، 5% فقط من الإيزوبرين لإجراء بلمرة مشتركة مع إيزو البوتيلين وذلك للحصول على المطاط البوتيلي (الفقرة 5.31).

> **مسألة 15.31** (أ) يمكن الحصول على ممرون. مطاوع بالبلمرة المشتركة للإيتيلين والبروبين وفق زيغلر – ناتا وبوجود قليل من مركب ديئن، يخضع المنتج بعد ذلك للبركنة. كيف يساعد استعمال الإيتيلين والبروبيلين معاً بدلاً من استعمال أي منهما بصورة منفصلة في إعطاء المرونة البوليميرية؟
>
> (ب) يمكن صنع بوليمر مشترك مشابه بدون الديئن. ويمكن تحقيق ذلك باستعمال فوق أكسيد البنزويل وليس بالكبريت.
>
> لماذا يحدث هذا؟ ما هي الربطات المتشابكة المتولدة في هذه الحالة؟

على الرغم من الكميات الهائلة من الألياف والممرونات التي تُنتج كل عام، فإن الاستهلاك الرئيس للبوليمرات الاصطناعية يكون على هيئة مواد بلاستيكية plastics وهي مواد تستعمل على شكل ألواح وأنابيب ورقائق، وأكثر هذه المواد أهمية هي السلع المقولبة مثل الدمى والقوارير وأزرار الأجهزة والمقابض والمفاتيح والصحون وأقلام الحبر وفراشي الأسنان والصمامات وتروس التعشيق gears والحوامل bearings وحافظات للراديو والتلفاز والقوارب وهياكل

السيارات وحتى البيوت.

تصنف البنية الجزيئية للمواد البلاستيكية في صنفين عامين.

يمكن أن تكون البوليمرات الخطية والمتفرعة أكثر أو أقل بلورية، وتشمل بعض المواد التي تستعمل أيضاً ألياقاً مثل النايلون. وهي تتضمن متعدد الألكن المختلفة التي مر ذكرها، مثل متعدد الإيتيلين ومتعدد (كلوريد الفينيل) ومتعدد الستيرين، الخ.

تلين هذه البوليمرات عند التسخين، وتدعى لهذا السبب المتلدِّنات بالحرارة thermoplastic ويمكن لهذه البوليمرات وهي في هذه الحالة اللينة أن تُخضع للقولبة أو البثق.

تستطيع البوليمرات الشبكية الفراغية (أو الراتنجات) ذات الارتباط الشديد التشابك تشكيل بنى جسيئة غير منتظمة ثلاثية البعد، مثل راتنجات الفينول ـ الفورم ألدهيد واليوريا ـ الفورم ألدهيد. يمكن أن تكون عينة من مادة كهذه جزيئاً عملاقاً واحداً، لا يلين بالتسخين، إذ أن التسخين يؤدي إلى كسر الروابط التشاركية. ويمكن أن يسبب التسخين تشكيل ربطات متشابكة إضافية، الأمر الذي يجعل المادة أكثر قساوة. ولهذا السبب تدعى هذه البوليمرات المتصلِّدات بالحرارة thermosetting. يترافق الاستمرار في عملية البلمرة بوساطة التسخين غالباً بتشكل المنتج.

تشبه بعض البوليمرات الخطية المتلدنة بالحرارة البوليمرات الشبكية الفراغية في كونها عديمة الشكل للسبب نفسه. فتشكل جزيئاتها عند التبريد بنية جسيئة ولكنها ثلاثية البعد وغير منتظمة. وتكون مرتبطة هناك ليس بربطات تشاركية، بل بقوى (ثنائي قطب ـ ثنائي قطب) قوية تحتجز الجزيئات في مواقعها قبل أن تتمكن من الدخول في الترتيب المنتظم الذي يتطلبه تشكل البلورة. تدعى هذه المواد بالزجاجيات glasses، ويعد متعدد (ميتا اكريلات المتيل) — البليكسيغلاس، اللوسايت ـ الأكثر شيوعاً. ومثلها مثل الزجاج العادي (غير العضوي) تفتقر إلى المستويات البلورية العاكسة للضوء كما أنها شفافة. وهي تشبه الزجاج العادي والبوليمرات الشبكية الفراغية في هشاشتها. وعند تعرض هذه الجزيئات لصدمة فإنها لا تستطيع أن تخمّد هذه الصدمة عبر انزلاق المستويات البلورية، ولذلك فهي إما أن تتحمل أو تنكسر.

كُرّس ما تبقى من هذا الكتاب للمركبات العضوية ذات الأهمية الحيوية، وكثير منها جزيئات ضخمة. وسنرى أن وظيفة الجزيئات الضخمة الحيوية تعتمد على البنية شأنها في ذلك شأن الجزيئات الضخمة التقانية مثل الألياف والممرونات والمواد البلاستيكية. ويقوم دورها على تماسك العضوية ببعضها وتغذيتها والتحكم فيها وتسمح لها بإعادة إنتاج نفسها.

مسائل

1. علل كون البلمرة الفينيلية تعطي منتجات يكون ترتيب الوحدات فيها، بصورة استثنائية، رأس إلى ذيل، بغض النظر عن آلية البلمرة كاتيونية كانت أم أنيونية أم بالجذور الحرة.

2. تنحل الكحولات في H_2SO_4 المركز البارد شأنها شأن المركبات الأخرى المحتوية على الأكسجين (الفقرة 22.6). يُتبع الانحلال في حالة الكحولات الثانوية والثالثية بفصل تدريجي للسائل غير الذواب ذي نقطة الغليان المرتفعة. كيف تعلل هذا السلوك؟

3. لا يعطي إيزو البوتيلين أنواع البوليمرات المتماكبة فراغياً (متماثلة الترتيب، متناوبة الترتيب، اللامتراتبة) التي يعطيها البروبيلين لماذا؟ ماذا تتوقع من 1-البوتن؟

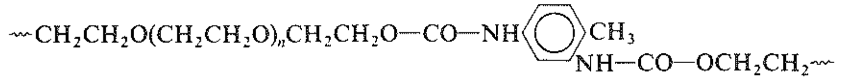
4. يتبلمرالفورم ألدهيد بفعل أساس قوي مثل ميتوكسيد الصوديوم.
اقترح آلية لهذه العملية وبنية للبوليمر. إلى أي صنف عام من التفاعلات العضوية تنتمي هذه البلمرة؟

5. طورت شركة فورد موتورز طريقة بسيطة لإعادة تدوير متعددات اليوريتان. هل يمكنك اقتراح طريقة لتحقيق ذلك؟ ما هي المنتجات التي تتوقع الحصول عليها؟

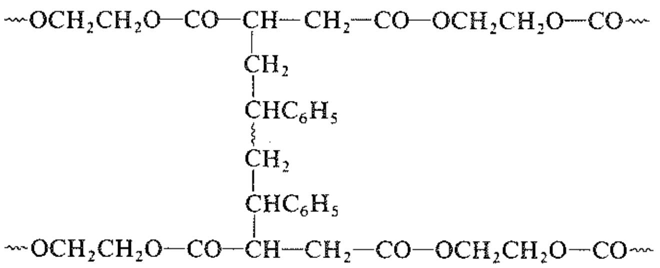
6. تعطي معالجة كحول البنزيل ($C_6H_5CH_2OH$) مع H_2SO_4 المركز البارد مادة راتنجية درجة غليانها مرتفعة. ما هي البنية المحتملة لهذه المادة، وكيف يمكن أن تتكون؟

7. علل كلاً من المشاهدات الآتية: (أ) يتفاعل CCl_4 مع 1-الأوكتن $RCH=CH_2$ بوجود فوق الأكاسيد معطياً ليس فقط منتج الإضافة $RCHClCH_2Cl_3$ بنسبة 1:1، بل منتج الإضافة $RCHClCH_2CH(R)CH_2CCl_3$ بنسبة 1:2. (ب) على عكس ذلك ينضم CBr_4 إلى 1-الأوكتن معطياً منتج إضافة بنسبة 1:1. (جـ) يتفاعل الستيرين مع فوق الأكاسيد بوجود CCl_4 معطياً بوليمراً فقط.

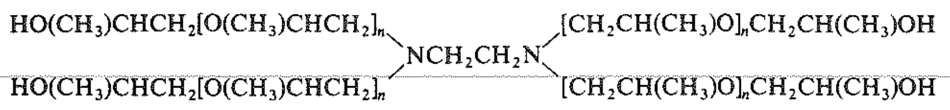
8. اكتب ترسيمة جميع مراحل الاصطناع المحتمل من مواد أولية ليست بوليمرية لكل من البوليمرات الآتية:
(أ) الألياف المرنة المستعملة في صناعة الأحزمة وثياب الاستحمام (سبانديكس، ليكرا).



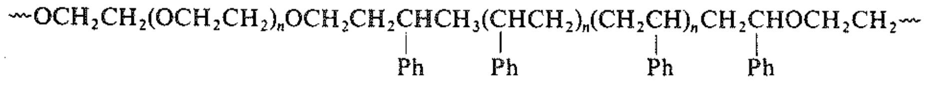
(ب) الراتنج المتعدد الإستر المستعمل في صنع الأنابيب والقوارب وهياكل السيارات، الخ.



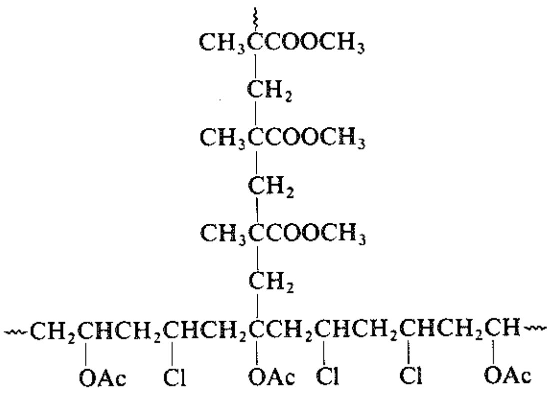
(جـ) البوليمر الفعال سطحياً.



(د)



(هـ)

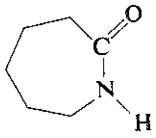


9. تعطي معالجة β-بروبيولاكتون بأساس بوليمراً. أعطِ البنية المحتملة لهذا البوليمر، وبين الآلية المحتملة للعملية. هل هذا مثال على البلمرة السلسلية أو البلمرة المرحلية؟

10. يعطي الستيرين عند معالجته بـ KNH_2 في الأمونيا السائلة بوليمراً ميتاً يحتوي على زمرة واحدة NH2– لكل جزيء لا يحتوي على عدم إشباع. اقترح مرحلة انتهاء للعملية.

11. إذا حلمه متعدد (أسيتات الفينيل)، وعولج المنتج بحمض فوق اليود، ثم أعيدت أستلته، ينتج متعدد (أسيتات فينيل) ذو وزن جزيئي أخفض من المادة الأولية. ماذا يشير ما ذكر حول بنية البوليمر الأصيل؟ وما يشير حول عملية البلمرة.

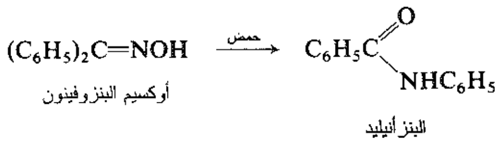
12. (أ) ما هي بنية النايلون-6 المصنّع من البلمرة القلوية للكابرولاكتام؟



الكابرولاكتام

(ب) اقتراح آلية لهذه العملية. هل البلمرة من النوع السلسلي أو المرحلي؟

13. تتحول الأوكسيمات في إعادة ترتيب بكمان بفعل الحموض إلى أميدات (المسألة 20، من مسائل نهاية الفصل 23). نذكر على سبيل المثال:



يمكن اصطناع الكابرولاكتام (المسألة السابقة) بإعادة ترتيب بكمان. ما هو الكاتيون الذي يجب أن تبدأ به العملية؟

14. يمكن صنع الألياف ذات قوة الشد المرتفعة جداً high-modulus fibers بتفاعلات مشابهة لتفاعل

حمض التيرفتاليك وبارا فنيلين ثنائي الأمين، p–$C_6H_4(NH_2)_2$ والعامل المهم هنا هو التركيب التماكبي للمونوميرات، إذ أنه بمقدار ما يكون كمية البارا أكثر تكون نقطة الانصهار أعلى وتكون ذوبانية البوليمر أخفض، وتكون الألياف أقوى. كيف تعلل هذا التأثير؟

15. تشير الدلائل المختلفة إلى أن الرابطة معدن ـ كربون في مركبات مثل نظامي بوتيل الليثيوم تشاركية على الرغم من قطبيتها العالية. تملك محاليل متعدد الستيرين الحية الملونة، في الواقع، أطيافاً متماثلة سواء كان المعدن هو الصوديوم أو البوتاسيوم أو السيزيوم أو الليثيوم. هل يمكنك اقتراح تفسير لذلك؟

16. (أ) عندما حضر الألكان 2،4،6،8–رباعي متيل النونان بطريقة لا لبس فيها (المسألة 22، من مسائل نهاية الفصل 18) تشكل منتج فُصل بطريقة الكروماتوغرافيا الغازية إلى مكونين A و B.
يملك المكونان وزنين جزيئيين وتركيبين عنصريين متطابقين.
ولكن نقطتي انصهارهما وغليانهما وأطيافهما تحت الحمراء وNMR مختلفة. انظر بنية المنتج المتوقع وبيّن ما هما هذان المكونان.
(ب) عندما يُجرى الاصطناع نفسه انطلاقاً من متفاعل فعال ضوئياً يتشكل المركب B في هيئة فعالة ضوئياً. بينما يبقى المركب A غير فعال ضوئياً. ما هي بنية A؟ وما هي بنية B.
(جـ) قورنت أطياف NMR والأشعة تحت الحمراء للمكونين A وB مع أطياف متعددات البروبيلين متماثلة الترتيب متناوبة الترتيب (الشكل 1.31). أظهر المكون A من حيث الأطياف تشابهاً محسوساً مع أحد البوليمرين، بينما أظهر B تشابهاً محسوساً مع الآخر. كانت النتائج التي تم التوصل إليها تؤكد البنى التي عينها أصلاً ناتا (الفقرة 6.31) لبوليمري البروبيلين البلوريين. أي بوليمر يشبهه A؟ وأي بوليمر يشبهه B؟

17. يمكن تحضير مادة مشابهة للمطاط الرغوي بالتفاعلات المتتالية:

حمض الأديبيك + زيادة من 1،2–الإيتان ديول ⟵ C

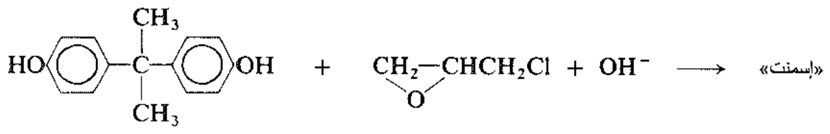
C + زيادة من p–OCN–C_6H_4–C_6H_4–NCO–p ⟵ D

D + كمية محدودة من H_2SO_4 ⟵ E

اكتب معادلات جميع المراحل، وبين بنى كل من C وD وE. علل الارتباط المتشابك في البوليمر النهائي، وصفته الرغوية. (تذكر أن الرغوة هي تبعثر الغاز في الصلب).

18. تعطي أسيتات الألليل بوجود فوق أكسيد البنزويل مراديد ضئيلة من بوليمر منخفض الوزن الجزيئي. يتبلمر الإستر الموسوم بالديتريوم CH_2=$CHCD_2OAc$ بسرعة أكبر بمرتين إلى ثلاث مرات من بلمرة الإستر العادي معطياً بوليمراً وزنه الجزيئي أكبر بمرتين من الوزن الجزيئي للإستر العادي. كيف تعلل هذه الحقائق؟

19. يمكن استعمال إسمنت الإيبوكسي بمزج السائل (الإسمنت) مع مادة (مُقَسِّيَة)، ثم تطلى السطوح المطلوب لصقها مع بعضها. تقرب هذه السطوح إلى بعضها لتلتصق مباشرة. يجب الانتظار إلى أن تحدث التقسية. يحضر الإسمنت السائل الذي هو بوليمر منخفض الوزن الجزيئي وفق التفاعل الآتي:



أمـا المقسّي فيمكـن أن يكـون واحـداً مـن عـدد مـن المركبـات نذكـر منهـا مثـلاً ثنـائي إيتيليـن ثلاثـي الأميـن $NH_2CH_2CH_3NHCH_2CH_2NH_2$.

(أ) ما هي بنية الإسمنت المائع وكيف يتشكل؟ ما هـو الهـدف مـن إضافـة زيـادة مـن الإيبيكلوروهيدريـن؟ (ب) مـاذا يحدث أثناء التقسية؟ ما هي بنية راتنج الإيبوكسي النهائي؟

(جـ) اقترح طريقة لصنع مثنى الفينول A انطلاقاًمن الفينول.

20. زيت بذر الكتان وزيت التانغ tung (زيـت الحـور) مـن المكونـات الهامـة للدهانـات. وهـي إسـترات مشـتقة مـن الحموض التي تحتوي على رابطتين مزدوجتيـن أو ثـلاث لكـل جزيئـة مثـل حمـض 9،12-الأوكتاديكـاديينويك (الفقـرة 7.33). يشكل الدهان عند تعريضه للهواء غشاءً قاسياً واقياً، ويبـدو مستغرباً، أنـه بعـد التبخـر السـريع للمذيـب يترافق تجفيف الدهان بازدياد في الوزن. ما هو نوع العملية التي تعتقد أنها تحدث؟

كن محدداً بقدر ما تستطيع.

21. يحضر متعدد (ميتاكريلات المتيل) بطريقتين مختلفتين:

يحضر البوليمر F بإبداء بوساطة فوق أكسيد البنزويل عند الدرجة 100°س، ويحضر البوليمـر G بـإبداء بوسـاطة نظـامي بوتيل الليثيوم عند −62°س. وفيما يلي معطيات أطياف NMR للبوليمرين كليهما مع تبسيط محسوس:

F (أ) أحادية، δ1.10

(ب) أحادية، δ2.0

(جـ) أحادية، δ3.58

النسب التقريبية للمساحات أ:ب:جـ = 3:2:3

G (أ) أحادية، δ1.33

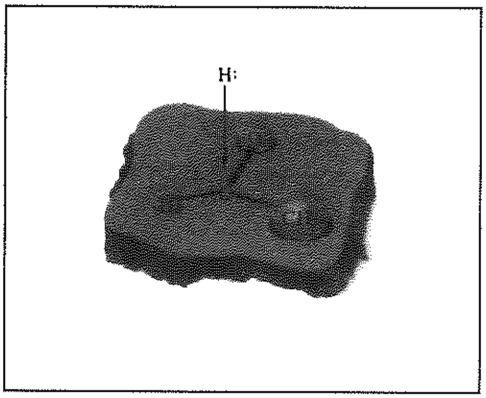
(ب) ثنائية، δ1.7

(جـ) ثنائية، δ2.4

(د) أحادية، δ3.58

النسب التقريبية للمساحات أ:ب:جـ:د = 3:1:1:3

علل بالتفصيل الاختلاف في الأطياف. ما هو البوليمر F؟ وما هو البوليمر G؟



32

الكيمياء الفراغية III

Stereochemistry III

اللواجن والوجوه المولدة للتخايل والمولدة للاّتخايل

Enantiotopic and Diastereotopic Ligands and Faces

1.32 مدخل Introduction

ناقشنا حتى الآن في هذا الكتاب العلاقات الكيميائية الفراغية بين الجزيئات، وقد وجدنا أن بعضاً منها متخايلات وبعضاً منها لا متخايلات، كما أن هناك جزيئات ليست مختلفة كلية بل أنها متطابقة. ناقشنا أيضاً تفاعلات نوعية فراغياً وهي التفاعلات التي تتفاعل فيها الجزيئات المختلفة من الناحية الكيميائة الفراغية بصورة مختلفة.

سنرى أيضاً في هذا الفصل أن هذا غير كاف إذا أدركنا الكيمياء الفراغية للتفاعلات التي تجري في العضويات الحية أو العدد المتزايد من التفاعلات التي يمكن إجراؤها مخبرياً. يجب علينا أن نبحث عميقاً، ونتفحص العلاقات الكيميائية الفراغية بين الأجزاء من الجزيء نفسه. يجب أن نوسع تعريفنا للتفاعلات النوعية فراغياً لتشمل نظرة أوسع للكيمياء الفراغية.

ومن أجل مدخلنا إلى هذه التصورات الحديثة نعود إلى دراسة المنظومة التفاعلية المألوفة وهي تحول الكحولات والألدهيدات فيما بينها بتفاعلات الأكسدة والإرجاع، ولكن تفاعلا الأكسدة والإرجاع في هذه الحالة يجريان في محيط خاص نوعاً ما.

2.32 الأكسدة والإرجاع الحيويان. الإيتانول والأسيت ألدهيد

Biological oxidation and reduction. Ethanol and acetaldehyde

يمكن للكحولات أن تتأكسد ليس فقط في أنبوب الاختبار، بل أيضاً في العضويات الحية. دعنا ندرس مثالاً واحداً فقط على مثل هذه الأكسدة وهو تحول الإيتانول إلى الأسيت ألدهيد. يبين هذا المثال البسيط كيف تجري التفاعلات الحيوية، ولكننا نستطيع أن نتعلم منها الأفكار الأساسية للمفهوم، الذي هو الأساس في فهمنا للنوعية الفراغية: وهذا

الفهوم هو اللواجن والوجوه المولدة للتخايل والمولدة للاّتخايل.

$$\underset{\text{الإيثانول}}{CH_3CH_2OH} \underset{\text{إرجاع}}{\overset{\text{أكسدة}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{الأسيت ألدهيد}}{CH_3CHO}$$

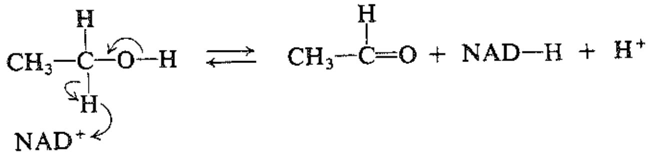
يتطلب هذا التفاعل شأنه شأن جميع التفاعلات الحيوية تقريباً تحفيزاً بأنزيم، وهـو فـي هـذه الحالـة الأنزيـم النـازع للهيدروجين من الكحول (ديهيدروجيناز) alcohol dehydrogenase. والعميل المؤكسد هنا هو العميل الأكثر شيوعاً في المنظومات الحيوية وهو نيكوتين أميد ادنين ثنائي النوكليوتيد أو NAD. وهـذه المـادة تميـم أنزيـم Coenzyme، وهـي جزيء عضوي يعمل مع الأنزيم مؤدياً إلى تغير كيميائي معين. ويعمل الأنزيم هنا على تقريـب الإيثـانول وتميـم الأنزيـم إلى بعضهما، ثم يقوم تميم الأنزيم بالأكسدة الفعليـة. يتصـف NAD بأنـه جـزيء أصغـر مـن الأنزيـم، وبنيتـه معروفـة، وكذلك التغير في البنية الذي يحدث عندما يقوم بدوره بوصفه عميل أكسدة (الفقـرة 15.36) وقـد درسـت آليـة عمليـة الأكسدة هذه دراسة مستفيضة.

ويكفينا أن نعرف من أجل غرضنا الحالي من الدراسة، أن NAD يقوم بالأكسدة بنـزع الهيدروجيـن مـع شـفع مـن الألكترونات على هيئة أيون هيدريد من الركيزة. وسوف نمثل الشكل المؤكسد لـ NAD على هيئـة NAD^+، والشـكل المرجع على هيئة NADH.

وبذلك تصبح أكسدة الإيثانول كما يلي:

$$CH_3CH_2OH + \underset{\text{NAD مؤكسد}}{NAD^+} \overset{\text{الأنزيم النازع للهيدروجين من الكحول}}{\rightleftharpoons} CH_3CHO + \underset{\text{NAD مرجع}}{NADH} + H^+$$

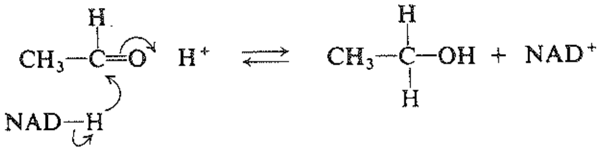
يفقد الإيثانول أحد هيدروجيناته ‎α‎– مع شفع مـن الالكترونـات وبعـد ذلـك يفقـد بروتونـاً مـن الأكسـيجين معطيـاً ألدهيد، وقد يحدث فقدان البروتون الأخير هذا في الوقت نفسه.



تسرع الأنزيمات شأنها شأن جميع الحفازات سرعة التفاعل في الاتجاهين. ففي شروط خاصة يحفز الأنزيم النـازع للهيدروجين من الكحول (ديهيدروجيناز الكحول) إرجاع الأسيت ألدهيد إلى الإيثانول بوساطة NADH.

$$CH_3CHO + \underset{\text{NAD مُرجَع}}{NADH} + H^+ \overset{\text{الأنزيم النازع للهيدروجين من الكحول}}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2OH + \underset{\text{NAD مؤكسد}}{NAD^+}$$

يتبع الإرجاع، بالطبع، المسار نفسه تماماً الذي سلكته الأكسدة، ولكن فـي الاتجـاه المعـاكس، يكتسـب الأسـيت ألدهيد أيون الهيدريد من NADH والبروتون من المذيب.



وهذا مثال على تفاعل نموذجي للألدهيدات والكيتونات وهو الإضافة النوكليوفيلية حيث يقوم أيون الهيدريد بدور النوكليوفيل.

سنهتم هنا بدراسة تفاعل الإرجاع هذا أيضاً.

3.32 الأكسدة والإرجاع الحيويان. تجارب موسومة بالديتريوم

Biological oxidation and reduction. Deuterium labeling experiments.

ندرس الآن تجارب كلاسيكية معينة أجريت على هذا التفاعل باستعمال الأنزيم النازع لهيدروجين الكحول المستخلص من الخميرة حفازاً وNAD عميلاً مؤكسداً مرجعاً.

عندما يؤكسد الإيتانول CH_3CH_2OH في محلول D_2O ينتج NADH العادي غير الموسوم.

$$CH_3CH_2OH + NAD^+ \underset{}{\overset{D_2O}{\rightleftharpoons}} CH_3CHO + NAD\text{–}H + H^+$$

غير موسوم

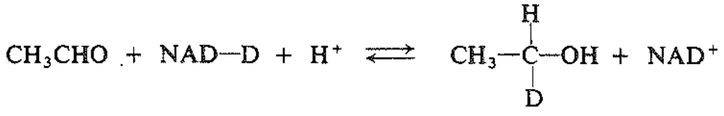
عندما يؤكسد الإيتانول ثنائي الديتريوم CH_3CD_2OH في الماء العادي يتشكل NADD، وهذا يعني أن NAD يحتوي على ديتريوم واحد لكل جزيء.

$$CH_3CD_2OH + NAD^+ \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} CH_3CDO + NAD\text{–}D + H^+$$

موسوم

من الواضح أن نقل الهيدروجين يحدث مباشرة من الإيتانول إلى NAD^+، وليس من المذيب.

عندما يسمح لـ NADD المتشكل بهذه الطريقة بإرجاع الأسيت ألدهيد العادي CH_3CHO، فإنه يتكون الإيتانول أحادي الديتريوم I، CH_3CHDOH

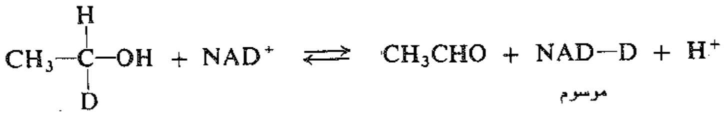


I

وبذلك يعيد NADD نقل الهيدروجين من النوع الذي استقبله سابقاً وهو الديتريوم.

هناك شيء ما يدعو للحيرة، فقد وجد أنه عندما يتأكسد الإيتانول I ينتقل جميع الديتيريوم فيه إلى NAD^+ معطياً NADD.

ويتشكل الأسيت ألدهيد العادي فقط. يوجد هيدروجينان α- في الإيتانول (I) أحدهما بروتيوم والثاني ديتريوم.

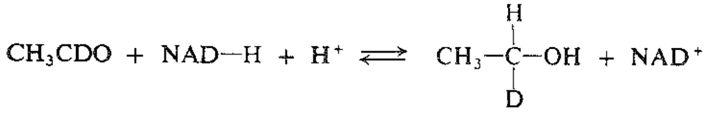


I

وجد أنه من بين هذه الهيدروجينات ينتقل واحد فقط إلى NAD^+ وهو الديتريوم، أي الهيدروجين نفسه الـذي نقلـه NADD سابقاً إلى الأسيت ألدهيد.

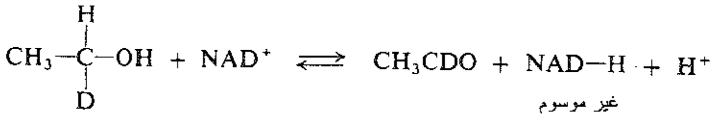
كيف يستطيع جزيء NAD أن «يتذكر» أي هيدروجين انتقل إلى الأسـيت ألدهيد؟ مـن الواضـح أنـه يجـب علـى الإيتانول أن يحفظ هذا الهيدروجين الخاص في «درج» مختلف عن الهيدروجين الآخر. ولكن كيف يمكن أن يحـدث ذلك، إذا كان كلاهما من الهيدروجينات α-؟

ننظر الآن إلى تجربة أخرى يحضر فيهـا الأسيت ألدهيـد الموسـوم CH_3CDO. عنـد إرجاعـه بـ NADH العـادي يتشكل الإيتانول أحادي الديتريوم II.



II

وعندما يتأكسد هذا الإيتانول، لا ينتقل أي ديتريوم من ديتريوماتـه إلـى NAD^+، ويتشـكل NADH العـادي، ويبقـى الديتريوم في الأسيت ألدهيد.



II

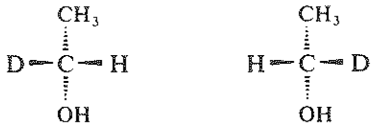
يسترد جزيء NAD مرة أخرى الهيدروجين الذي انتقل قبلاً إلى الألدهيد. يملك الإيتانول هذه المرة فـي «درُجـه» الخاص البروتيوم وليس الديتريوم.

4.32 الأكسدة والإرجاع الحيويان. الكيمياء الفراغية

Biological oxidation and reduction. Stereochemistry

يوجد لدينا الآن نوعان من الإيتانول أحادي الديتريوم I وII. ينقل أحدهما الديتريوم فقـط إلـى NAD^+، بينمـا ينقـل الآخر البروتيوم فقط. كيف يختلف I وII عن بعضهما؟

لإيجاد الجواب علينا تفحص بنية الجزيء. إذا كان أحد الهيدروجينات α- ديتريوم فإن الجـزيء كـيرالي، ويمكنـه أن يوجد على هيئة شفع من المتخايلات، أحدهما الإيتانول I والآخر الإيتانول II.



I II

أجرى فرانك ويستهيمر وبيرجت فينيسلاند من جامعة شيكاغو أكثر الأعمال أناقة في هذا المجال وقدما تقريراً بذلك عام 1953. لقد تأكد تشكل الكحولين المتخايلين I وII. بشكل قطعي دون قياس التدوير الضوئي، حيث لم يكن متوفراً كمية كافية من المادة! ولم تُقس الفعالية الضوئية للكحول CH_3CHDOH مباشرة إلا بعد مرور أربع سنوات.

يملك المتخايلان التشكيلين التاليين: I وهو المماكب (R) – (+)وII وهو المماكب (S) – (–).

من الواضح أن «الدرج» الخاص الذي يحفظ فيه الإيتانول هيدروجينه القابل للانتقال هو موضع كيميائي فراغي خاص في الجزيء.

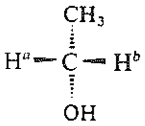
يستطيع الجزيء I أن يفقد D فقط، ويستطيع II أن يفقد H فقط، وتبين هذه الصيغ الكيميائية الفراغية أن

I II

يفقد D فقط يفقد H فقط

هذه الذرات تشغل المواضع النسبية نفسها في الجزيئين وهما واقعتان إلى «اليسار» كما رسمناهما أعلاه.

والآن تأتي النقطة الأكثر أهمية. لا يوجد أدنى شك أن الإيتانول غير الموسوم وهو النوع الذي تتعامل معه العضويات بانتظام، يتصرف بالطريقة نفسها تماماً التي تتعامل بها الجزيئات الموسومة. فالأكسدة بـ NAD^+ تعطي H^a فقط وهو الهيدروجين الواقع إلى اليسار بينما يُبقي على H^b. وما استعمال الديتريوم وتشكيل المتخايلات إلا تقنيتان تستخدمان لتبيان الطريق الكيميائي الفراغي للتفاعل فهي تبين أن العميل المؤكسد يميز كلياً بين الهيدروجينات التي تبدو متكافئة تماماً في الإيتانول.



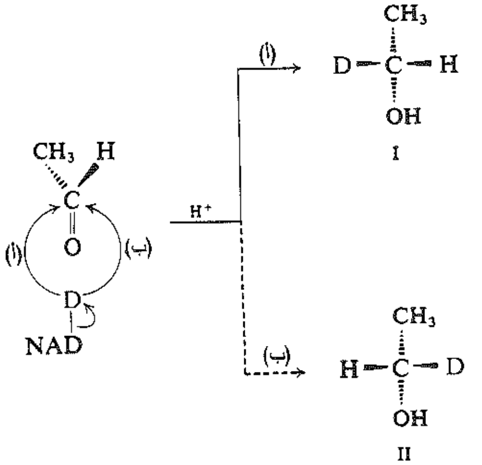
ايثانول عادي

يفقد H^a فقط

هذه هي نصف القصة. فقد أظهر البرهان الذي وصفناه للتو أن هناك تمييز كيميائي فراغي في تشكل الإيتانول، في الإرجاع كما في الأكسدة أيضاً. لنعود إلى كحولاتنا الموسومة فنجد أن المركب I فقط هو الذي يتشكل بإرجاع الأسيت ألدهيد غير الموسوم بـ NADD، بينما يتشكل II فقط بإرجاع الأسيت ألدهيد الموسوم بـ NADH.

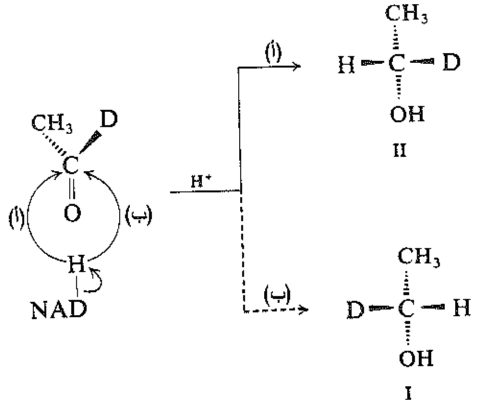
لنتفحص الإرجاع مبتدئين بتشكل المركب I. يرتبط كربون الكربونيل في الأسيت ألدهيد إلى ثلاث ذرات أخرى،

ويكون هذا القسم من الجزيء منبسطاً. يتضمن الإرجاع انتقال D من NADD إلى كربون الكربونيل، أي أحد وجهي الجزيء المنبسط أو إلى وجهه الآخر. ويبين الشكل 1.32 أن المنتج المتكون يتوقف على الوجه الذي يصبح D مرتبطاً إليه. يعطي الهجوم وفق الطريق (أ) الإيتانول I أما الهجوم وفق الطريق (ب) فيعطي الإيتانول II. يبين التشكل الفعلي للمركب I فقط أن الهجوم يحدث وفق الطريق (أ) فقط. إذ يقوم NADD بنقل D إلى وجه واحد فقط من الأسيت ألدهيد، متحاشياً الوجه الآخر.



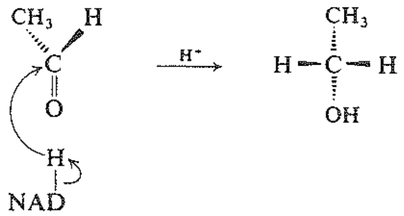
الشكل 1.32 : الإرجاع الانزيمي لـ CH_3CHO بوساطة NADD. يمكن أن يحدث ارتباط D أما وفق الطريق (أ) أو الطريق (ب) معطياً المركب I أو المركب II. والطريق (أ) هو الطريق الفعلي الذي يسلكه هذا الارتباط.

إذا تفحصنا إرجاع الأسيت ألدهيد الموسوم بوساطة NADH بالطريقة نفسها (الشكل 2.32) نجد تماماً الشيء نفسه، إذ يقوم NADH بنقل H إلى وجه واحد فقط من وجهي الجزيء المنبسط. إضافة إلى ذلك فإن الوجه الذي يختاره NADH هو الوجه نفسه الذي يختاره NADD في التفاعل الآخر. يهاجم NAD المُرجَع في الحالتين كليهما متبعاً الطريق (أ) فقط وذلك من الجهة اليسرى حسب توجيهنا للجزيئات.



الشكل 2.32 : الإرجاع الأنزيمي لـ CH_3CDO بـ NADH. يمكن أن يحدث الارتباط وفق الطريق (أ) أو الطريق (ب) معطياً أما II أو I. والطريق (أ) هو الطريق الفعلي الذي يسلكه هذا الارتباط.

وهنا، كما في الأكسدة، لا يوجد شك بأن تفاعل الجزيئات غير الموسومة يتبع الطريق الكيميائي الفراغي نفسه، الذي تتبعه الجزيئات الموسومة، وأن NADH يميز بشكل مطلق بين وجهي جزيء الأسيت ألدهيد. نجد مرة أخرى أن استعمال الديتريوم في تشكيل المتخايلات هو جهيزة Device تستخدم في توضيح الكيمياء الفراغية للتفاعل.



ندعو هذا بالكيمياء الفراغية ولكنها نوع غريب من الكيمياء الفراغية.

الأسيت ألدهيد والإيتانول غير الموسوم غير كيراليين. حتى الآن لم يتركز الاهتمام على توليد مركز كيرالي أو تحطيمه في التفاعلات، وقد تركز الاهتمام حتى الآن على تفاعل لم يتضمن تشكل أو تفاعل المماكبات الفراغية.

لا نزال نتعامل مع كيمياء فراغية تتعلق بمنظومة أنزيم تميم أنزيم تميز على أساس ثلاثي البعد بين مواضع في الإيتانول تبدو ظاهرياً متكافئة وبين وجهي الأسيت ألدهيد اللذين يبدوان ظاهرياً متكافئين. يجب علينا توسيع تعريفنا للنوعية الفراغية. فالتفاعل النوعي فراغياً Stereospecific هو تفاعل تتفاعل فيه جزيئات مختلفة كيميائياً فراغياً (أو أقسام من جزيئات مختلفة كيميائياً فراغياً) بصورة مختلفة.

يعد مثل هذا التمييز (أو النوعية الفراغية) في المنظومات الحيوية قاعدة وليس استثناء. وقد أمكن تحقيقها في منظومات من عمل الإنسان. لكي نرى ماذا تتضمنه هذه المنظومات، أي ما هي الركائز الحساسة، وما هي الشروط المطلوبة، يجب علينا العودة إلى التصور الكيميائي الفراغي الذي تعرضنا له حتى الآن.

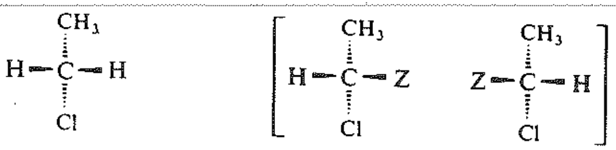
5.32 اللواجن المولدة للتخايل والمولدة للاّتخايل

Enantiotopic and diastereotopic ligands

وجدنا في الفقرة 10.17 أنه لتعليل عدد الإشارات في طيوف NMR كان علينا أن نأخذ في حسباننا العلاقة الكيميائية الفراغية بين الأقسام المختلفة في الجزيء نفسه. علينا أن نقرر أي لواجن معينة (ذرات أو مجموعات) كانت متكافئة في تركيبها الكيميائي وموضعها في السلسلة أو الحلقة وكانت متكافئة أو غير متكافئة كيميائياً فراغياً.

لنتعمق الآن أكثر في هذه المسألة مستخدمين كما استخدمنا سابقاً أداتنا القديمة وهي التصور عن عدد التماكب (الفقرة 2.4) إذا كانت ذرتان في جزيء ما متكافئتين حقاً فإن إزاحة إحداهما ستعطي المنتج نفسه. لنأخذ جزيئاً بسيطاً مثل كلوريد الإتيل ونركز انتباهنا على ذرة الكربون C–1 وعلى الهيدروجينين المرتبطين بها.

لنتصور أن أحد هذين الهيدروجينين أُبدل بذرة أو زمرة أخرى Z. نحصل على III أو IV وهذا يتوقف على أي



هيدروجينات مولدة للتخايل

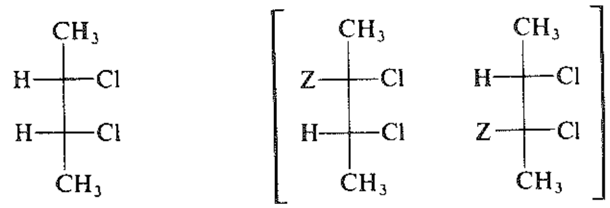
III

IV

هيدروجين أُزيح. نرى بسهولة أن المركبين متخايلين. إننا بهذا نكون قد أحدثنا ذهنياً مركزاً كيرالياً جديداً.

وبما أن المنتجين ليسا متماثلين (ولكنهما مماكبان فراغيان) فإن الهيدروجينين ليسا متكافئين كيميائياً فراغياً. تدعى مثل هذه الأزواج من اللواجن باللواجن المولدة للتخايل enantiotopic، وتعطي إزاحة أحدهما أو الآخر أحد المتخايلين أو متخايله الآخر.

يرتبط اللاجنان المولدان للتخايل في كلوريد الإتيل إلى ذرة الكربون نفسها. ولكن ليست هذه هي الحالة التي يمكن تعميمها. يرتبط الهيدروجينان الواقعان إلى اليسار في ميزو - 2،3 - ثنائي كلورو البوتان، مثلاً، بذرتي كربون مختلفتين. ولا يزال تصورنا عن الإزاحة يبين لنا بدون شك، أن هذين الهيدروجينين مولدان للتخايل (لكي تتأكد من أن V وVI هما حقاً متخايلان عليك بتدوير VI من طرف إلى طرف.



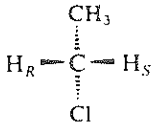
هيدروجينات مولدة للتخايل عند ذرات كربون مختلفة

V VI

لا تعني الإزاحة، تصورية كانت أم فعلية، بالضرورة نقل لاجن كلياً من موضعه ووضع لاجن جديد مكانه. فاللاجن CH_2OH–، مثلاً، ينزاح باللاجن CH_2Z– إذا حلت Z محل OH.

يدعى الكربون الذي يرتبط به اللاجنان المولدان للتخايل بالمركز قبل الكيرالي Prochiral center، حيث أن إزاحة أحد اللاجنين يحول الكربون إلى مركز كيرالي. بما أن الكربون في CWXYZ هو مركز كيرالي، فإن الكربون CWWXY هو مركز ما قبل كيرالي. يمكن أن يكون هذا التصور مفيداً أحياناً في الكشف عن اللواجن المولدة للتخايل، ولكن ليست جميع الأزواج المولدة للتخايل تتلائم مع هذه الطريقة في الكشف عنها. ومثال على ذلك هيدروجينات المركب ميزو - 2، 3 - ثنائي كلورو البوتان. الذي درسناه تواً. والطريقة الأسلم والأبسط في الكشف عن اللواجن المولدة للتخايل تكون عبر الإزاحة التصورية.

كيف يمكننا أن نشير إلى لاجن معين من لاجنين مولدين للتخايل دون أن نرسم البنى الكيميائية الفراغية ونقوم بوسم اللاجن؟ نستعمل إجراء كاهن - اينغولد - بيرلوغ (الفقرتان 15.4 و16.4) بطريقة خاصة. ننسب للاّجن المعين الأفضلية عن شريكه الآخر، فنتصور مثلاً أن ذرة ما أزيحت بنظير أثقل منها (نذكر مثالاً على ذلك حلول الديتريوم محل البروتيوم). نوصِّف بعد ذلك هذا الجزيء التخيلي بطريقة عادية بوصفه R أو S. إذا أعطت إزاحة اللاجن المعين التشكيل R يوصَّف اللاجن على أنه ما قبل R (Pro–R)، أما إذا أعطت التشكيل S يشار إلى اللاجن على أنه ما قبل - S. يمكننا باستعمال هذا الإجراء مع كلوريد الاتيل، مثلاً، أن نوصف الهيدروجينات المولدة للتخايل بالطريقة الآتية، حيث H_R هو ما قبل –R وH_S هو ما قبل S.



هيدروجينات مولدة للتخايل:
ما قبل -R وما قبل -S

يجب أن لا نخلط. بين هذه التوصيفات مع التوصيف R وS بالنسبة لأي متخايلات حقيقية تتشكل بالإزاحة الفعلية للاجن. فالتوصيف الأخير يعتمد على أفضلية اللاجن الجديد. وتعطي الإزاحة الفعلية للهيدروجين ما قبل -R بالنظير D في كلوريد الإتيل المتخايل -(R)، بينما تعطي إزاحة بـ OH المتخايل -(S).

مسألة 1.32 ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لكل من المركبات الآتية. حدد هوية جميع أزواج اللاجنات المولدة للتخايل، ووصِّف كل منها بوصفه ما قبل -R أو ما قبل -S

(أ) البروبان
(ب) نظامي البوتان
(جـ) إيزو البوتان
(د) كلوريد نظامي البروبيل
(هـ) كلوريد إيزو البروبيل
(و) كلوريد إيزو البوتيل
(ز) 1،1-ثنائي كلورو الإتان
(ح) الإيتانول
(ط) كحول نظامي البروبيل
(ي) كحول إيزو البروبيل
(ك) ميزو-2،3-البوتان ديول
(ل) (R,R)-2،3-البوتان ديول

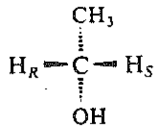
والآن لماذا نهتم بهذا المفهوم؟ تعني كلمة المولد للتخايل «في مواضع الخيال في المرآة in mirror – image places. وهي تعني أن اللواجن المولدة للتخايل توجد في الأوساط التي هي خيالات بعضها في المرآة. لا يستشعر الكاشف العادي غير الفعال ضوئياً هذا الفرق في الوسط المحيط، فهو لا يميز بين اللواجن المولدة للتخايل. وستجد ذرة البروم المهاجمة، مثلاً، أن هيدروجيني كلوريد الإتيل المولدين للتخايل متماثلان، ولن تميز بينهما عند هجومهما؛ ويجري انتزاعهما بسرعات متماثلة.

لكن ليست جميع الكواشف غير فعالة ضوئياً. فقد رأينا سابقاً (الفقرتان 11.4 و 5.10) أن أنزيمات الجمل الحيوية فعالة ضوئياً، وكذلك الحفازات الصنعية التي يتنامى عددها باضطراد والمستعملة في الاصطناع العضوي (الفقرة 7.29).

تشعر الكواشف الفعالة ضوئياً (أو الكواشف بحضور حفازات فعالة ضوئياً) بالفرق بين الأوساط المحيطة والتي هي خيالات بعضها في المرآة، كما أنها تميز بين اللواجن المولدة للتخايل. لا نستطيع أن نأمل بفهم أهمية كيمياء مثل هذه الكواشف إذا لم نستطع الاعتراف بالعلاقة المولدة للتخايل (توليد التخايل).

يجب أن يكون لدينا نقطة واحدة واضحة تماماً. لقد استعملنا الإزاحة التصورية للواجن ببساطة بوصفها الطريقة الأكثر ملائمة في إيجاد هل هذه اللواجن مولدة للتخايل أم لا، وهي عملية ذهنية صرفة. لا يكون التمييز بين اللواجن المولدة للتخايل بوساطة كاشف كيرالي في تفاعل حقيقي ما محدوداً بتشكل أحد الزوجين المتخايلين أو الآخر، إذ لا يتطلب الأمر توليد مركز كيرالي جديد بتاتاً.

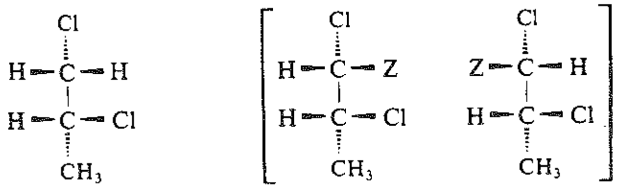
تتضمن أكسدة الإيتانول إلى الأسيت ألدهيد، مثلاً، فقدان أحد الهيدروجينات ‎-α‎ في الكحول. نستطيع أن نرى ببساطة عند تطبيق اختبارنا في الإزاحة أن هذه الهيدروجينات هي مولدة للتخايل. (لقد طبقنا بالفعل هذا الاختبار سابقاً، فقد رأينا في الفقرة السابقة أن الإزاحة بالديتريوم تؤدي إلى تشكل المتخايلات.



هيدروجينات مولدة للتخايل
ما قبل ‎-R‎ وما قبل ‎-S‎
تفقد H_R إلى NAD^+

نحن نعرف أنه عندما تكون الأكسدة أنزيمية يقوم تميم الأنزيم NAD^+ بانتزاع واحد فقط من هذه الهيدروجينات، وهو الهيدروجين الذي يمكننا توصيفه على أنه (ما قبل ‎-R‎). يلاحظ أن الركيزة وهي الإيتانول والمنتج وهو الأسيت ألدهيد كيراليان. ولا يزال الكاشف المؤكسد الفعال ضوئياً يميز كلياً بين الأوساط المحيطة التي هي خيالات بعضها في المرآة لهذه الهيدروجينات المولدة للتخايل.

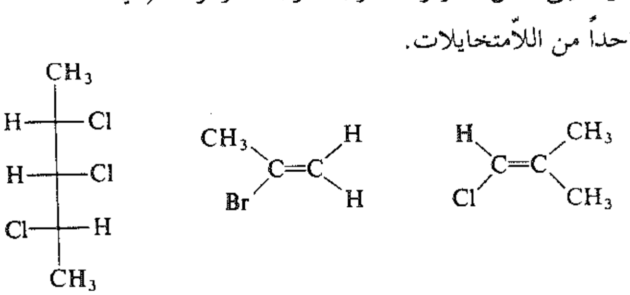
ندرس الآن جزيئاً آخر وهو 1، 2- ثنائي كلورو البروبان وليكن المماكب R، ونركز اهتمامنا على الهيدروجينات المرتبطة بـ C-1. لنتصور مرة أخرى أن أحد هذه الهيدروجينات قد أزيح بـ Z، فنحصل إما على VII أو VIII، وهذا يتوقف على أي من الهيدروجينات ينزاح. نرى أن هذين المركبين لامتخايلان.



هيدروجينات مولدة للاتخايل — VII — VIII

مرة أخرى يكون الهيدروجينان اللذان يجري إزاحتهما غير متكافئين من الناحية الكيميائية الفراغية، إذا نظر إليهما وفق طريقة مختلفة عما رأيناه سابقاً. تدعى مثل هذه الأزواج من اللواجن (باللواجن المولدة للاّتخايل) تؤدي إزاحة أحد اللاجنين أو الآخر إلى تشكيل أحد اللاّمتخايلين أو الآخر.

نجد بتطبيق اختبارنا في الإزاحة أن مجموعة اللواجن المولدة للاتخايل ترتبط أحياناً إلى ذرات كربون مختلفة داخل الجزيء، وترتبط أحياناً أخرى إلى نفس الكربون المرتبط برابطة مزدوجة (أي حالة المماكبات الهندسية)، ومهما يكن فإنها ليست سوى نوعاً واحداً من اللاّمتخايلات.



لواجن مولدة للاّتخايل

مسألة 2.32 ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لكل من المركبات الآتية وعين هوية جميع مجموعات اللواجن المولدة للاّتخايل.

(أ) البروبيلين	(جـ) 2–متيل–2–البوتن	(هـ) (S)–كلوريد ثانوي البوتيل
(ب) إيزو البوتيلين	(د) كلوريد الفينيل	(و) (S)–2–كلورو البنتان

توجد اللواجن المولدة للاّتخايل في أوساط محيطة ليست متماثلة وليست خيالات بعضها في المرآة. يشعر الكاشف المهاجم سواء كان فعالاً ضوئياً أو غير فعال ضوئياً بالفرق بين هذه الأوساط المحيطة، ويميز بين اللاجن. وستجد حتى ذرة البروم، مثلاً، أن الهيدروجينين المولدين للاّتخايل للمركب 1،2 ـ ثنائي كلورو البروبان مختلفان، وستميز بينهما في هجومها، وسيحدث انتزاعهما بسرعتين مختلفتين.

كما رأينا سابقاً تكون الإزاحة التصورية للواجن هي ببساطة طريقتنا في الكشف عن العلاقة الكيميائية الفراغية. ولا يحتاج الأمر هنا إلى إجراء إزاحة فعلية، كما أنه ليس ضرورياً تشكل المماكبات الفراغية. سيميز الكاشف بين اللواجن المولدة للاّتخايل بغض النظر عن نوع التفاعل الذي يحدث.

تعرف اللواجن المولدة للتخايل واللاتخايل باللواجن المولدة لعدم التجانس heterotopic إذا كانت مرتبة في مواضع مختلفة.

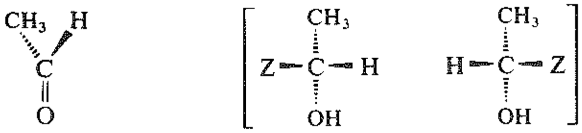
أما مجموعات اللواجن في الأوساط الكيميائية الفراغية المتماثلة (أي اللواجن التي تقود إزاحتها التصورية إلى منتجات متماثلة) فتدعى باللواجن المولدة للتجانس homotopic أي اللواجن المرتبطة في المكان نفسه.

6.32 الوجوه المولدة للتخايل واللاّتخايل

Enantiotopic and diastereotopic faces

نبدأ بتفحص العلاقة الكيميائية الفراغية بين الأجزاء المختلفة في الجزيء نفسه، وقد ناقشنا حتى الآن لواجن مختلفة (أي ذرات أو زمر مختلفة مرتبطة بالجزيء). عندما نتعامل مع جزيء منبسط أو جزيء يحتوي على قسم منبسط، فإننا نتكلم عنه كما لو كان يملك وجوهاً faces. نتعامل مع الأمر، مثلاً، عند مناقشتنا لتفاعلات الإضافة إلى الألكانات (الفقرة 2.10)، وإلى المركبات الكربونيلية (الفقرة 4.32). لنتحول الآن إلى دراسة العلاقة الكيميائية الفراغية بين الوجوه المختلفة للجزيء نفسه.

لنستعمل المفهوم عن عدد التماكب كما فعلنا سابقاً. إذا كان وجها الجزيء متكافئين حقيقة، فإن ارتباط ذرة أو زمرة ما إلى أي منهما سيعطي المنتج نفسه. لندرس جزيئاً بسيطاً مثل الأسيت ألدهيد. يقوم بوصفه ألدهيداً بتفاعلات الإضافة النوكليوفيلية النموذجية. لنتصور أن نوكليوفيلاً ما Z: يرتبط إلى كربون الكربونيل، ثم يقوم بروتون بالارتباط إلى أكسجين الكربونيل لإتمام التفاعل. نرى أن الأسيت ألدهيد جزيء منبسط، ويمكننا ربط Z: إلى أي من وجهيه، فنحصل على إما 1X أو X وذلك حسب الوجه الذي يرتبط به Z: تدعى هذه المماكبات بالمتخايلات. بهذا نكون قد ولدنا ذهنياً مركزاً كيرالياً جديداً.

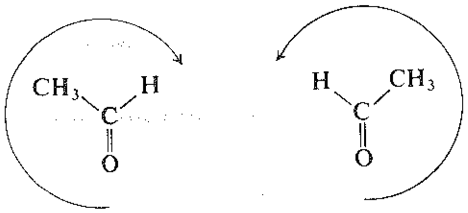


وجوه مولدة للاتخايل IX X

بما أن المنتجات ليست متماثلة، ولكنها متماكبة فراغياً، فإن الوجهين ليسا متكافئين من الناحية الكيميائية الفراغية. هذه أمثلة على الوجوه المولدة للتخايل، إذا أن ارتباط لاجن ما إلى أحد الوجهين أو إلى الوجه الآخر يؤدي إلى تشكل أحد المتخايلين أو تشكل متخايله الآخر.

تعد الذرة المركزية للوجوه المولدة للتخايل نوعاً آخر من المركز (قبل الكيرالي). وبما أن كربون CWWXY مركز رباعي وجوه (قبل كيرالي)، فإن كربون CWXY هو مركز مثلثي (قبل كيرالي).

نقوم من أجل توصيف وجه معين من الوجهين المولدين للتخايل بتكييف إجراء كاهن ـ اينغولد ـ بيرلوغ مرة أخرى. نعين ترتيب الأفضلية بالنسبة للواجن الثلاث المرتبطة بالمركز المثلثي (قبل الكيرالي) استناداً إلى الأسس العادية (الفقرة 16.4)، ثم نتصور هذه اللواجن متوضعة بصورة منبسطة أمامنا على الورقة. فإذا انتقل نظرنا، ونحن نتبع الطريقة العادية في التوصيف، وفق تناقص ترتيب الأفضلية للواجن باتجاه عقارب الساعة يوصَّف الوجه على أن الوجه Re face (rectus)، أما إذا انتقل نظرنا عكس اتجاه عقارب الساعة، فإنه يوصف على أنه الوجه Si face (sinister). وفيما يلي مثال على ذلك:

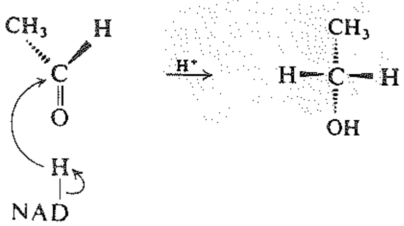


الوجه Re الوجه Si

لا يشعر الكاشف غير الفعال ضوئياً عند اقترابه من أحد وجهي الشفع المولدين للتخايل أو الوجه الآخر بأي فرق بينهما وسيهاجمهما دون تمييز. ولكن الكاشف الفعال ضوئياً سيشعر بالفرق وسيميز بينهما عند هجومه، ويكون ارتباطه مفضلاً بأحد الوجهين أو الآخر وبدرجة أكثر أو أقل.

نذكر مرة أخرى أن الارتباط التصوري للاجن هو ببساطة اختبار ذهني، وهو الطريقة الأبسط في تعيين هوية الوجوه المولدة للتخايل. يميز الكاشف الكيرالي بين هذه الوجوه حتى قبل تشكل المتخايلات. ولا يتطلب الأمر في التفاعل الكيميائي الفعلي توليد مركز كيرالي جديد.

رأينا في الإرجاع الأنزيمي للأسيت ألدهيد إلى الإيتانول أن NADH ينقل H إلى أحد وجهي الألدهيد، وهو الوجه الذي وصفناه على أنه الوجه Re. وبما أن اللاجن الذي سيرتبط هو H نفسه الموجود سابقاً في الجزيء، فلا تتشكل المتخايلات. ولا تزال هذه الوجوه مولدة للتخايل، ويوجد تمييز كلي بينها.



تهاجم الوجه Re فقط

يمكن أن توجد أيضاً وجوه مولدة للاّتخايل، وهذا يتوقف على بنية بقية الجزيء. حيث أن ارتباط اللاحن إلى أحد الوجهين أو إلى الآخر يؤدي إلى تشكل أحد اللاّمتخايلين أو إلى اللاّمتخايل الآخر. تشبه هذه الوجوه المولدة للاّتخايل اللواحن المولدة للاّتخايل من حيث تمييز أي كاشف بينها فعال ضوئياً كان أو غير فعال ضوئياً.

تدعى الوجوه المولدة للتخايل أو اللاّتخايل بالوجوه المولدة للاّتجانس heterotopic، وتدعى الوجوه التي هي ليست كذلك (أي المتكافئة من الناحية الكيميائية الفراغية) بالوجوه المولدة للتجانس homotopic.

مسألة 3.32 ارسم الصيغ البنيوية لكل من المركبات الآتية. عين جميع أزواج الوجوه المولدة للاّتجانس، وبين أي من الزوجين في كل حالة مولد للتخايل وأي منهما مولدة للاّتخايل. وصّف كل وجه على أنه Re أو Si.

(أ) البروبيون ألدهيد

(ب) الأسيتون

(جـ) (R)–3–متيل–2–البنتانون

(د) 2–برومو البروبن

(هـ) إيزو البوتيلين

(و) 3–برومو–2–متيل البروبن

(ز) (Z)–1–كلورو البروبن

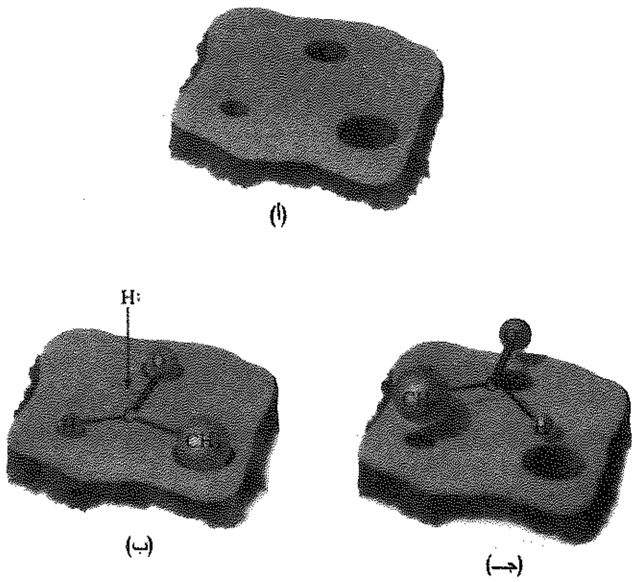
(ح) (S)–3–فنيل–1–البوتن

7.32 أصل النوعية التخايلية. Origin of enantiospecificity

تكلمنا حتى الآن بعبارات عامة، فقلنا أن الكاشف الفعال ضوئياً يشعر بالفرق بين الأوساط ذات الخيال في المرآة، ولذلك فهو يفرق بين اللواحن والوجوه المولدة للتخايل. لنكن الآن أكثر تحديداً، ولنأخذ مثالاً على ذلك الإرجاع الأنزيمي للأسيت ألدهيد وننظر في الشيء الذي يجب أن يتضمنه هذا الإرجاع.

سنرى أن الأنزيم جزيء ضخم يتشكل كليته أو معظمه من البروتين. وهو سلسلة طويلة متعقدة أو ملتفة أو مطوية بطريقة معقدة وغير نظامية. يبدو من النظرة الأولى أن ترتيبها عشوائياً، ولكن وجد في الحقيقة أن هذا الترتيب مميز جداً لكل جزي في الأنزيم. (أنظر مثلاً، البنية ثلاثية البعد لـ α–كيموتريبسين α–chymotrypsin في الفقرة 18.36). هذا الشكل المميز للأنزيم يمكنه من القيام بوظيفته الخاصة به.

يرتبط الأسيت ألدهيد بالأنزيم شأنه شأن أي ركيزة. يوجد في مكان خاص في الجزيء الضخم موقع ذو حجم وشكل وطبيعة كيميائية مناسب لربط الأسيت ألدهيد. وقد لخص إميل فيشر (الفقرة 17.36) هذه الخاصية كما يلي: يجب على الأنزيم والركيزة أن يناسب أحدهما الآخر مثل القفل والمفتاح. لنمثل الموقع بطريقة تخطيطيه (الشكل3.32) على هيئة تجاويف ثلاثية على سطح الأنزيم.



الشكل 3.32 : تمثيل تخطيطي للارجاع الأنزيمي للأسيت ألدهيد. (أ) الموقع الرابط على سطح الانزيم بتجاويف ثلاثة لتوضع CH_3 و O وH.(ب) يرتبط الأسيت ألدهيد إلى الموقع بالطريقة الوحيدة المناسبة بحيث يكون الوجه Reإلى الأعلى. وهذا الوجه الوحيد الذي يستطيع استقبال H من NADH

لقد خصص التجويف الكبير للزمرة CH_3، والتجويف المتوسط الحجم للأكسجين، أما التجويف الصغير فخصص لـ H. يبين الشكل أننا نستطيع وضع الأسيت ألدهيد على الموقع بحيث يتوضع كل لاجن في تجويفه الخاص به، وهذا ممكن فقط اذا كان وجه معين من الجزيء (الوجه Re مثلاً) متجهاً إلى الأعلى. اذا قلبنا الجزيء في الفراغ فإن التجاويف تصبح غير ملائمة لتوضع اللواجن، نستطيع وضع O في التجويف المتوسط الحجم، أما CH_3 فتقع فوق التجويف الصغير وH تقع فوق التجويف الكبير، (إذن يجب ان يكون الوجه الأيمن للمفتاح متجهاً إلى أعلى ليلائم القفل).

يرتبط العميل المرجع تميم الأنزيم NADH بالأنزيم وبطريقة محددة أيضاً ومن الوجه اليميني لنقل H إلى الأسيت ألدهيد. يمكن أن يحدث طبقاً لتمثيلنا التخطيطي فقط إلى الوجه الأعلى المكشوف من الأسيت ألدهيد. بما أنه يجب على الوجه Re للأسيت ألدهيد أن يكون متجهاً إلى الأعلى، فإن نقل H يحدث إلى هذا الوجه فقط.(يدخل المفتاح في القفل فقط عندما يلتقط طرفه البارز).

وهكذا يتعرف الكاشف وهو الانزيم ـ تميم الأنزيم عبر كيراليته على الأوساط التخايلية(في المرآة)للوجهين ويميزبينهما.

وقد تحققنا أن كل ذلك ممكن بسبب الطريقة الخاصة التي يقوم فيها الأنزيم بتقريب الركيزة والكاشف إلى بعضهما.

تنضوي هذه النوعية التخايلية تحت مفهوم السمفوريا Symphoria.

مسـائل

1. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية لكل من المركبات الآتية. عين أزواج اللواجن والوجوه المولدة للآتجانس heterotopic، وبين هل الفرد في كل زوجين هما مولدان للتخايل أم مولدان للآتخايل وصّف كل لاجن بوصفه (قبل –R) أو (قبل –S)، وكل وجه بوصفه (Re) أو (Si) (تنبيه: في غالبية هذه المركبات ربما هناك أكثر من مركب واحد يلفت النظر:

(أ) 3–كلوروالبنتان	(و) (S)–$CH_3CHOHCHO$
(ب) 1،3–البروبان ديول	(ز) متيل حلقي البروبان
(جـ) 2–البوتانون	(ح) 3–متيل حلقي البروبن
(د) (S,R)–2،4–البنتان ديول	(ط) مقرون–2–البوتن
(هـ) (R,R)–2،4–البنتان ديول	(ي) 2–متيل–2–البوتن

2. عولج الإيتانول الموسوم II في تجربة إضافية لويستهيمر وفينسلاند (الفقرة 4.32) وفق الطريقة الآتية.

$$\underset{\text{II}}{CH_3CHDOH} \xrightarrow[\text{البيريدين}]{TsCl} CH_3CHDOTs \xrightarrow{OH^-} CH_3CHDOH$$

وأكسد المنتج CH_3CHDOH بـ NAD^+ غير الموسوم.

(أ) ما هو المنتج CH_3CHDOH؟ ماذا تتوقع أن تحصل على NADH أو NADD؟

3. يبين الشكل 6.29 أن هدرجة حمض 1 ـ أسيتاميدو البروبيونيك بحفاز ويلكنسون تعطي أستيل الألانين، الذي يعطي عند حلمهته الحمض الأميني الألانين.

(أ) عندما يكون (R)ـ بروفوس (R)– prophos جزءً من الحفاز فإن هذا الاصطناع يعطي في النهاية الحمض الأميني الطبيعي (S) ـ الألانين إذا أخذنا في حسباننا طبيعة مرحلة الحلمهة (أنظر إلى البنى التي تتضمنها هذه الخطوة)، بيّن أي من أستيل الألانينات في الشكل 6.29 يمكننا أن نتوقع أن يعطي هذا الحمض الأميني؟.

(ب) عين الوجوه المولدة للتخايل في حمض 1 ـ أسيتاميدو البروبيونيك. سمِّ كل منها وفق Re أو Si.

(جـ) إلى أي من هذه الوجوه يكون انضمام الهيدروجين مفضلاً؟

4. بين مستعملاً الطريقة نفسها الظاهرة في الشكل 3.32 بصورة تخطيطية كيف نميز NAD^+ بين الهيدروجينات المولدة للتخايل في الإيتانول.

5. لننظر إلى العمل الذي أجري على تفاعل (أكسدة ـ إرجاع) الأنزيمي للإيتانول ـ الأسيت ألدهيد من وجهة نظر NAD. لوحظت المشاهدات الآتية. (التفاعل في (V) هو إرجاع كيميائي عادي. أما التفاعلات الأخرى فهي محفزة بالأنزيم. تتضمن الأكسدة بالغلوكوز في (iii) أنزيماً يختلف عن الأنزيم النازع للهيدروجين في الكحول (ديهيدروجيناز).

(i) $NAD^+ \xrightarrow{CH_3CD_2OH} NADD(i)$ D واحد لكل جزيء

(ii) $NADD(i) \xrightarrow{CH_3CHO} NAD^+(ii)$ لا يوجد D

(iii) $NADD(i) \xrightarrow{\text{غلوكوز}} NAD^+(iii)$ D واحد لكل جزيء

(iv) $NAD^+(iii) \xrightarrow{CH_3CH_2OH} NADD(iv)$ D واحد لكل جزيء

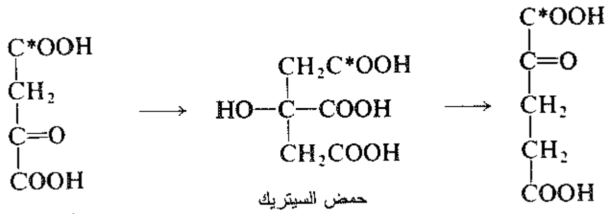
(v) $NAD^+ \xrightarrow{Na_2S_2O_3} NADD^+(v)$ D واحد لكل جزيء

(vi) $NADD(v) \xrightarrow{CH_3CHO} NAD^+(vi)$ 0.44 D لكل جزيء

وهكذا يوجد ثلاث عينات من NADD، يحتوي كل جزيء منها على ذرة ديتريوم: NADD (i) وNADD (iv) و NADD (v). عند الأكسدة بـ CH_3CHO كل NADD يعطي NAD^+ ، يحتوي على عدد مختلف من ذرات الديتريوم لكل جزيء: إما لا شيء أو واحد أو 0.44.

ماذا يمكنك أن تستنتج من هذه الملاحظات حول بنية NADH، بغض النظر عن الصيغ البنيوية الصحيحة له؟ ارسم مستعملاً الحروف للإشارة إلى الزمر غير المعروفة الصيغ البنيوية لـ NADH. ما هي العلاقة بين NADD (i) و NADD (iv)؟ ما هو NADD (v)؟ علل بالتفصيل كلاً من هذه المشاهدات.

6. تعد منظومة التفاعلات المسماة بتفاعلات التنفس المرحلة النهائية والهوائية في عملية الاستفادة الحيوية من الغذاء (الكربوهيدرات والبروتينات والدهون) بوصفه وقوداً. يحدث في تفاعلات التنفس، هذه، تحول بيني لبعض الحموض الكربوكسيلية، وهذه العملية تحدث تقريباً في كل عضوية هوائية. وفي عام 1937 اقترح هـ.أ. كريبس تعاقب خاص لتغيرات كيميائية لهذا التحول البيني أطلق عليه دورة كريبس للحمض ثلاثي الكربوكسيل. يتضمن جزء من الحلقة تحول عبر مركب متوسط مفتاحي هو حمض السيتريك.



حمض أوكزالوالأسيتيك — حمض السيتريك — حمض α-كيتوغلوتاريك

وقد تنبأ كريبس بما يلي: لو كان حمض السيتريك مركباً متوسطاً حقاً لأعطى حمض أوكزالوأسيتيك الموسوم نظيرياً عند إحدى زمرتي الكربوكسيل (C*OOH) حمض α- كيتوغلوتاريك الموسوم وسماً موزعاً بالتساوي بين الزمر الكربوكسيلية. وفي عام 1941 قُدّم تقرير عن نتائج هذه التجارب الموسومة، وقد وجد أنه خلافاً لتنبؤ كريبس يتشكل حمض α- كيتوغلوتاريك الذي يحتوي على وسم في إحدى الزمر الكربوكسيلية فقط كما هو ظاهر في المعادلة السابقة.

(أ) ماذا تعتقد حول السبب الذي دفع كريبس إلى تنبؤه؟

(ب) هل كانت مجريات النقاش صحيحة؟ وضح إجابتك.

(جـ) هل يستطيع حمض السيتريك في ضوء التجارب الموسومة أن يكون مركباً متوسطاً في العملية المبينة أم لا يستطيع.

7. يظهر فيما يلي بعض التحولات البينية المحفزة بأنزيم. بين في كل منها هل يمكن أن يوجد تمييز على أسس كيميائية فراغية أم لا. (أي هل يختلف هذا التمييز عن أي تمييز مشار إليه في التحولات الآتية). وضح إجابتك في كل حالة باستعمال الصيغ الكيميائية الفراغية.

(أ) $(R)-CH_3CHOHCHO \longrightarrow CH_3CHOHCH_2OH$

R–لاكتالدهيد — 1،2–البروبان ديول

(ب) $CH_2OHCHOHCH_2OH \longrightarrow CH_2OHCHOHCH_2OPO_3H_2$

غليسرول — 1–فوسفات الغليسرول

(جـ) $(S,S)-HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH \longrightarrow HOCH_2CHOHCHOHCH_2OPO_3H_2$

L–تريتول — 1–فوسفات–L / التريتول

(د) $(R,S)-HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH \longrightarrow HOCH_2CHOHCHOHCH_2OPO_3H_2$

L–أرتيريتول — 1–فسفات–الأرتيرتيول

(هـ) $trans-HOOCCH=CHCOOH \longrightarrow HOOCCH_2CHOHCOOH$

حمض فيوماريك — حمض الماليك

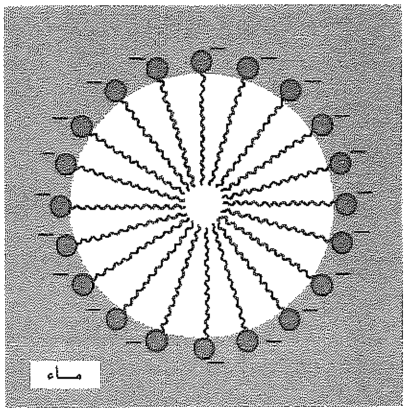
(و) $HOOCCH_2CH_2COOH \longrightarrow trans-HOOCCH=CHCOOH$

حمض السكسنيك — حمض الفيوماريك

PART THREE القسم الثالث

Biomolecules الجزيئات الحيوية

33



الشحميات Lipids

الدهون والستيرويدات *Fats and Steroids*

1.33 الكيمياء العضوية للجزيئات الحيوية The organic chemistry of biomolecules

تدعى دراسة علم الأحياء على المستوى الجزيئي بالكيمياء الحيوية وهي فرع من علم الأحياء, ولكنها في ذات الوقت هي على نحو متساوٍ من الكيمياء العضوية أيضاً. بوجه عام, إن الجزيئات المتضمنة أي الجزيئات الحيوية هي أكبر وأكثر تعقيداً من أغلب الجزيئات التي درسناها سابقاً، وأن بيئتها ـ أي العضوية الحية ـ تقع على مسافة بعيدة من البساطة الواضحة التي يتصف بها المزيج التفاعلي الذي يتعامل معه الكيميائي العضوي. لكن الخواص الكيميائية والفيزيائية لهذه المركبات تعتمد على البيئة الجزيئية تماماً كما هو الحال في خواص المركبات العضوية.

إن الكيمياء التفصيلية للعمليات الحيوية واسعة ومعقدة، وهي تقع خارج نطاق هذا الكتاب وفي الحقيقة، إن دراسة الكيمياء الحيوية يجب أن **تؤسس** على مفاهيم الكيمياء العضوية. وسنحاول مع ذلك ردم الفجوة الموجودة بين موضوع "الكيمياء العضوية" وموضوع "الكيمياء الحيوية".

سوف نهتم في الفصول المتبقية من هذا الكتاب بدراسة الصفوف الرئيسية principal classes للجزيئات الحيوية: الشحميات، والسكاريدات، والبروتينات والحموض النووية. وسيكون هدفنا في المقام الأول هو دراسة بنيتها ــ لطالما أن البنية هي الأساس لأي شيء ـ مستخدمين الأساليب المعتمدة لتحديدها. ونظراً لكون أغلب الجزيئات الحيوية هي جزيئات كبيرة الحجم ـ جزيئات ضخمة (الفصل 31) ـ فإننا سوف نصادف البنية على مستويات متعددة: أولاً، بالطبع **تعاقب الزمر الوظيفية والتشكيل** عند المراكز الكيرالية أو الروابط المزدوجة، ثم **التهايؤ** conformation مع انتفاخات ووسائل وخطوط متعرجة وفق مقياس أضخم من أي شيء رأيناه حتى الآن؛ في النهاية، سندرس ترتيب مجموعات من الجزيئات وحتى مجموعات مشكلة من هذه المجموعات.

سوف نرى تأثيرات متميزة ناشئة عن القوى المألوفة بين الجزيئات؛ تعمل بين الجزيئات الحيوية؛ أو بين الجزيئات الحيوية – أو أجزاء منها ـ والمذيب؛ أو بين الأجزاء المختلفة من نفس الجزيء الحيوي. سنرى، في كل ذلك كما فعلنا في حالة الجزيئات الضخمة التي صنعها الإنسان (الفقرة 8.31)؛ كيف تعتمد وظائف هذه الجزيئات الضخمة على

بنيتها على كافة المستويات.

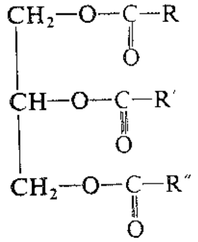
سوف ندرس الخواص الكيميائية الملاحظة لهذه المركبات في أنبوب الاختبار, طالما أن هذه الخواص هي المحرك للتفاعلات الجارية في العضوية الحية. وبعملنا هذا، سنمتّن معلوماتنا في الكيمياء العضوية الأساسية بتطبيقها على المواد الأكثر تعقيداً. وفي النهاية، سوف نتطرق ـ بصورة مختصرة جداً ـ إلى بعض العمليات الكيميائية الحيوية، لنلقي نظرة على الأسلوب الذي تعين فيه البنية الجزيئية السلوك الحيوي.

2.33 الشحميات Lipids

وجد الكيميائيون الحيويون أنه من الملائم تعريف الشحميات، وهي إحدى مجموعات الجزيئات الحيوية، على أنها مواد غير ذوّابة في الماء، ويمكن استخلاصها من الخلايا بالمذيبات العضوية ذات القطبية المنخفضة كالإيتر والكلوروفورم. وهذا التعريف هو نوع من التعاريف العامة، فالشحميات تتضمن مركبات مختلفة الأنواع مثل: التربينات، التي صادفناها في الفقرة 25.11، مع عدد وفير من المسائل (انظر الفهرس). سوف نختار من الشحميات هنا **الدهون، والستيرويدات** والمركبات ذات الصلة الوثيقة. إن تلك ليست الشحميات المهمة فقط، بل إنها الأصناف الأكثر وفرة أيضاً، في الواقع، يبدو أن لكل مركب في العضوية دوراً مهماً، حتى ولو كان هذا المركب من مخلفات الاستقلاب التي لا سبيل لتجنبها.

3.33 وجود الدهون وتكوينها Occurrence and composition of fats

تعد الدهون المكونات الرئيسة المختزنة في الخلايا الدهنية لدى الحيوانات والنباتات. وهي واحدة من الاحتياطي الغذائي المهم في العضوية. بوسعنا استخلاص الدهون الحيوانية والنباتية ـ غالباً. وتعزى الدهون السائلة **للزيوت** ـ فنحصل على مواد مثل زيت الذرة وزيت بذر القطن، وزيت النخيل، والشحم الحيواني، وشحم الخنزير والزبدة. تعد الدهون من الوجهة الكيميائية إسترات لحموض كربوكسيلية مشتقة من كحول الغليسرول $HOCH_2CHOHCH_2OH$، وتدعى **بالغليسريدات**. وبصورة أدق تدعى **بثلاثي أسيل الغليسرولات**. يبين الجدول 1.33 أن كل مادة دهنية تتشكل من غليسريدات اشتقت من عدة حموض كربوكسيلية متنوعة.



ثلاثي أسيل الغليسرول
(غليسريد)

تتفاوت نسب الحموض المتنوعة في الغليسريدات من دهن لآخر؛ فلكل دهن تكوينه المميز الذي يجب ألا يختلف كثيراً من عينة إلى أخرى.

تشكل الحموض الدهنية كافة، مع بعض الاستثناءات، مركبات مستقيمة السلسلة، تتكون من ثلاث إلى ثمان عشرة ذرة كربون؛ وفيما عدا المركبات C_3 و C_5 فقط، فإن الحموض التي تضم عدداً زوجياً من ذرات الكربون موجودة بكميات وفيرة. وكما سنرى في الفقرة 10.33، فإن هذا العدد الزوجي من ذرات الكربون في الجزيئات هو نتيجة

طبيعية للاصطناعات الحيوية للدهون: إذ تُبنى الجزيئات من ذرتي كربون في كل مرة، من وحدات الأسيتات، في خطوات سنجدها مألوفة بشكل مدهش.

الجدول 1.33 : تركيب الحموض الدهنية من الدهون والزيوت

الدهن أو الزيت	حموض مشبعة %							حموض غير مشبعة %					
								إنوئيك (رابطة مضاعفة واحدة)				دينوئيك (رابطتان مضاعفتان)	ترينوئيك (ثلاث روابط مضاعفة)
	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	$> C_{18}$	$< C_{16}$	C_{16}	C_{18}	$> C_{18}$	C_{18}	C_{18}
شحم البقر			0.2	2–3	25–30	21–26	0.4–1	0.5	2–3	39–42	0.3	2	
الزبدة	1–2 [ا]	2–3	1–4	8–13	25–32	8–13	0.4–2	1–2	2–5	22–29	0.2–1.5	3	
جوز الهند	5–9	4–10	44–51	13–18	7–10	1–4				5–8	0–1	1–3	
الذرة				0–2	8–10	1–4			1–2	30–50	0–2	34–56	
بذر القطن				0–3	17–23	1–3				23–44	0–1	34–55	
شحم الخنزير				1	25–30	12–16		0.2	2–5	41–51	2–3	3–8	
الزيتون			0–1	0–2	7–20	1–3	0–1		1–3	53–86	0–3	4–22	
النخيل				1–6	32–47	1–6				40–52		2–11	
ثمرة النخيل (بذرة النخيل)	2–4	3–7	45–52	14–19	6–9	1–3	1–2		0–1	10–18		1–2	
الفول السوداني				0.5	6–11	3–6	5–10		1–2	39–66		17–38	
فول الصويا				0.3	7–11	2–5	1–3		0–1	22–34		50–60	2–10
كبد القد (من الأسماك)				2–6	7–14	0–1		0–2	10–20	25–31	C_{20}: 25–32; $> C_{20}$: 10–20		
بذر الكتان				0.2	5–9	4–7	0.5–1			9–29		8–29 [ب]	45–67 [ج]
زيت التانغ										4–13		8–15	78–82 [د]

ا C_4 %4–3، C_6 %2–1

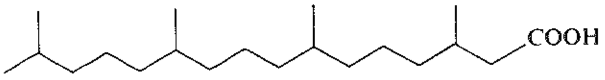
ب حمض لينولئيك، (حمض الكتان) حمض مقرون، مقرون _ 9، 12–أوكتاديكا ثنائي أينوئيك.

ج حمض لينولينيك (حمض القنب). حمض مقرون، مقرون، مقرون–9، 12، 15–أوكتاديكا ثلاثي اينوئيك.

د حمض إليوستياريك، حمض مقرون، مفروق، مفروق–9، 11، 13–أوكتاديكا ثلاثي اينوئيك) و 3–6% حموض مشبعة.

مسألة 1.33 وجد نظامي الهبتاديكان وهو نظامي ألكان رئيس، وجد في أصداف عمرها نحو الـ 50 مليون سنة، وفي الطحالب الزرقاء ـ الخضراء، وفي العضويات البدائية وما يزال يعثر عليه فيها حتى الآن. ولدى استنبات الطحالب الزرقاء ـ الخضراء في وسط يحتوي على [^{14}C - 18] حمض الستيريك وجد أن كل النشاط الاشعاعي الذي لم يتبق في حمض الستيريك غير المستهلك موجود في نظامي الهبتاديكان. فبأي تفاعل كيميائي أُنتج هذا الهيدروكربون؟ ما هي الأهمية الجيولوجية لهذا الاكتشاف؟

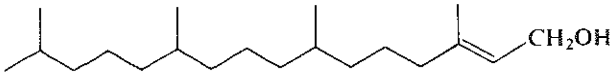
مسألة 2.33 (أ) ليست الأسيتات هي لبنة البناء الوحيدة للسلاسل الطويلة في الشحميات. فقد عزل حمض 3،7،11،15-رباعي متيل الهكساديكانوئيك من صدفة عمرها 50 مليون سنة (انظر المسألة 1.33) ـ كما عُزل من العضويات الحديثة.



حمض 3, 7, 11, 15 ـ متيل الهكساديكانوئيك

ما هي الوحدة البنيوية المفترض وجودها هنا؟

(ب) تشتق السلسلة الجانبية الطويلة للكلوروفيل من كحول الفيتول، الذي هو مقرون -7(R),11(R)-3,7,11,15 ـ رباعي متيل ـ 2 ـ الهكسادين ـ 1 ـ أول. كما وجد أن الحمض في (أ) هو مزيج من لامتحايلين: 3(S), 7(R),11(R) و 3(R),7(R),(11)R ماهي الأهمية الوراثية الحيوية لهذا الاكتشاف.



مقرون - 7(R), 11(R) - 3,7,11,15 ـ رباعي متيل ـ 2 ـ هكسادين ـ 1 ـ ول الفيتول

توجد إلى جانب الحموض الدهنية المشبعة حموضاً غير مشبعة، يحتوي الجزيء الواحد منها على رابطة مزدوجة واحدة أو أكثر. نورد فيما يلي ثلاثة من الحموض غير المشبعة الأكثر شيوعاً:

$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

حمض اللينوليك (المماكب مقرون، مقرون)

$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

حمض الأوليك (المماكب مقرون)

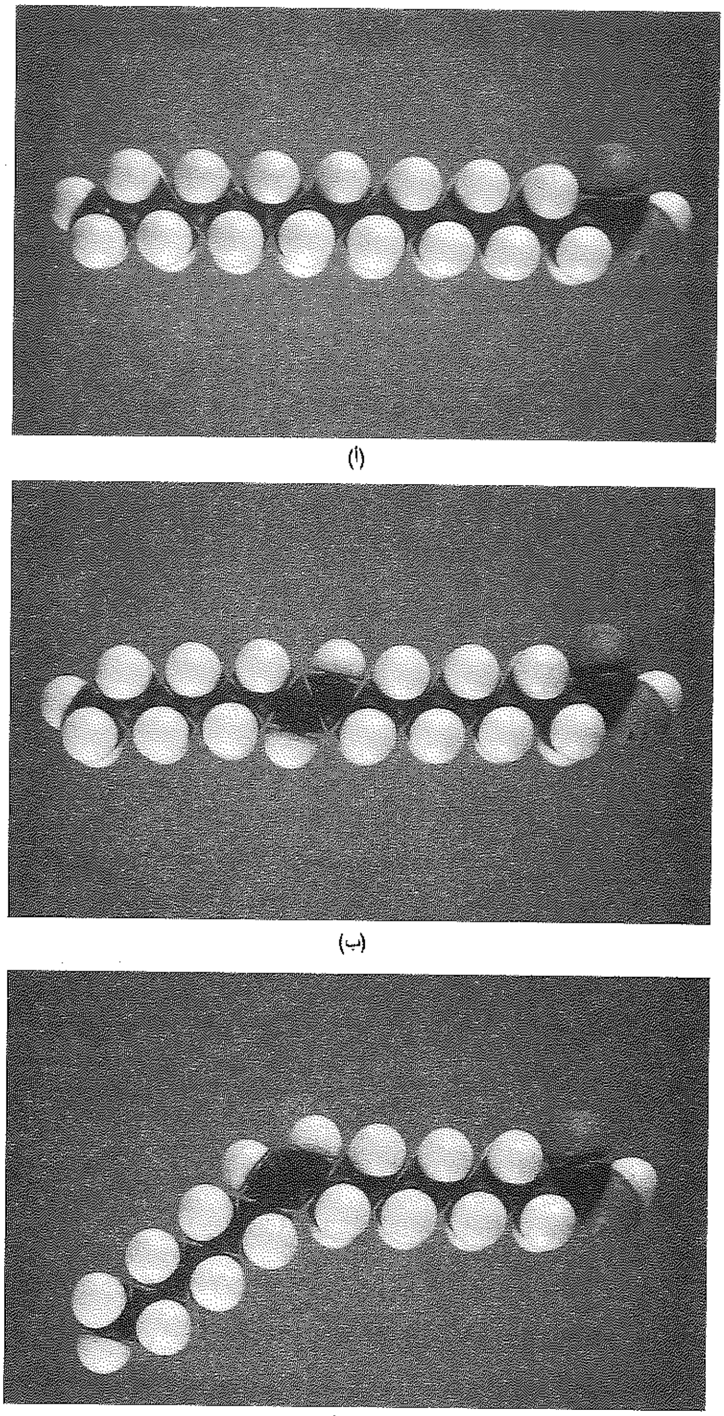
$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

حمض اللينولينيك (المماكب مقرون، مقرون، مقرون)

يكون التشكيل حول هذه الروابط المضاعفة من النوع **مقرون** بصورة تامة تقريباً بدلاً من التشكيل **المفروق** الأكثر استقراراً.

إن لعدم الإشباع مع الكيمياء الفراغية الخاصة تلك تأثيراً يبدو غير ذي قيمة، إلا أنه في الواقع (الفقرة 9.33) على درجة عالية من الأهمية الحيوية الحياتية. إذ أنها تخفض نقطة الانصهار. وفي الطور الصلب، تتطابق جزيئات الدهن مع بعضها على أفضل نحو ممكن، وكلما كان التطابق أفضل كانت القوى الفاعلة بين الجزيئات أقوى. ونقطة الانصهار أعلى. تمتد سلاسل الحمض المُشبع وفق نمط حياتي ـ بالطبع، على نحو متعرج zig - zag. ناشيء عن زوايا الروابط في رباعي الوجوه ـ وتتطابق معاً إلى حد ما بصورة جيدة. ويمكن أن تكون سلاسل الحمض غير المشبع ــ المفروق ممتدة بشكل يشبه التشكيلات الخطية التي تماثل السلاسل المشبعة بصورة جيدة (الشكل 1.33). لكن سلاسل الحمض غير المشبع ـ المقرون تنحني عند الرابطة المزدوجة وتتطابق مع بعضها ـ مع السلاسل المشبعة ـ بشكل سيء.

وتكون المحصلة النهائية هي أن عدم الاشباع ـ المقرون يؤدي إلى تخفيض نقطة إنصهار الدهن.



(أ)

(ب)

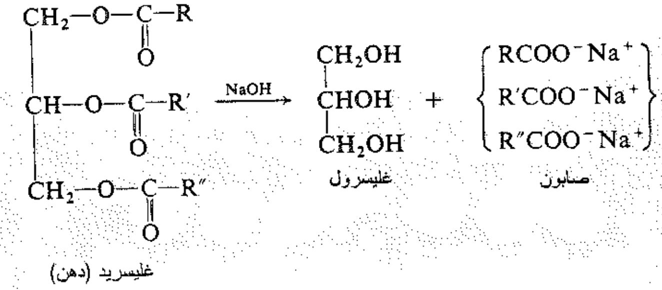
(جـ)

الشكل 1.33 : البنيه الجزيئيه والخواص الفيزيائية. امتداد سلاسل الحموض الدهنية: (أ) حمض الهكساديكانوئيك، (ب) حمض مفروق -9- الهكساديئنوئيك، (جـ) حمض مقرون - 9 - الهكساديئنوئيك. يكون كل من الحمض المشبع (أ) والحمض غير المشبع ـ المفروق (ب) بشكل مستقيم. أما الحمض غير المشبع المقرون (جـ) فله إنحناء عند الرابطة المزدوجة، وتتطابق جزيئاته بضعف ضمن الشبكة البلورية. وبالتالي له نقطة انصهار منخفضة.

وبينما نصْطَنِعُ الدهون في أجسامنا، نتناول الدهون المُصطَنعة في النباتات والحيوانات، إنها أحد الأصناف الرئيسة من الأغذية، إلى جانب السكاريدات (الفصل 35) والبروتينات (الفصل 36). لقد استُعملت الدهون بكميات كبيرة كمواد خام في العديد من العمليات الصناعية؛ لنتعرّف بعضاً منها قبل أن نحوّل اهتمامنا إلى بعض المواضيع ذات الصلة الوثيقة بالدهون.

4.33 حلمهة الدهون، الصابون، المُذيّلات Hydrolysis of fats, Soap, Micelles

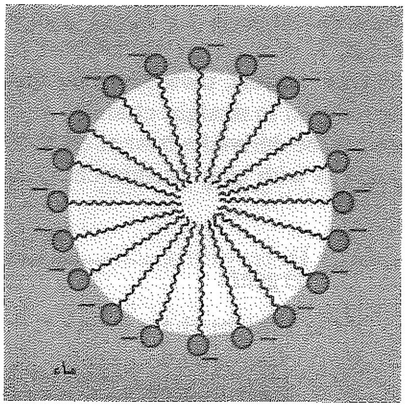
إن صنع الصابون هو أحد أقدم الاصطناعات الكيميائية. (بالطبع إنه ليس قديماً جداً، مثل انتاج الكحول الإيتيلي: فرغبة الإنسان بالنظافة أحدث من رغبته بالثمالة). فعندما غلى رجال القبائل الألمان في زمن القيصر، شحم الماعز مع البوتاس المرتشح عن الرماد المتخلف عن حرائق الأخشاب، كانوا قد نفّذوا بذلك التفاعل الكيميائي ذاته الذي يُنفذ على مستوى ضخم في معامل الصابون الحديثة: وهو **حلمهة الغليسريدات**. تعطي الحلمهة القلوية أملاح الحموض الكربوكسيلية والغليسرول $CH_2OHCHOHCH_2OH$.



وفي الوقت الحاضر ليس الصابون الاعتيادي إلاّ مزيجاً من أملاح صوديومية لحموض دهنية طويلة السلسلة. وهو مزيج، لأن الدهن الذي اصطُنع منه مزيج أيضاً، ولأجل غسيل أيدينا أو ألبستنا فإن المزيج مفيد تماماً كما لو كان الملح لوحده منفرداً. يمكن أن يختلف الصابون في تكوينه وطريقة تصنيعه: فإذا صُنع من زيت الزيتون، يحصل على الصابون القشتالي castile soap؛ ويُضاف الكحول لجعل الصابون شفافاً؛ ويمكن أن ينفخ الهواء فيه لجعله قابلاً للعوم؛ كما قد تُضاف إليه العطور والأصبغة ومبيدات الجراثيم؛ وعندما يكون الصابون ملحاً بوتاسيومياً (عوضاً عن الملح الصوديومي)، يصبح طرياً. وعلى أي حال يبقى الصابون من الوجهة الكيميائية ذاته تقريباً، ويؤدي الفعل ذاته وبنفس الأسلوب.

لأول وهلة، يمكن أن نتوقع أن تكون هذه الأملاح ذوابة في الماء - وفي الحقيقة - يستطيع المرء تحضير ما يسمى "محاليل الصابون". لكن هذه المحاليل ليست محاليل حقيقية. التي تسبح فيها جزيئات المُذاب تقريباً وبشكل منفصل بعضها عن بعض. بالمقابل يشكل الصابون تبعثرات متعنقدات كروية spherical clusters تدعى **بالمذيّلات micelles**. وبوسع كل واحدة منها أن تحتوي على المئات من جزيئات الصابون. يمتلك جزيء الصابون نهاية قطبية $-COO-Na^+$ ونهاية غير قطبية، هي السلسلة الكربونية الطويلة التي تتألف من 12 إلى 18 ذرة كربون. تكون النهاية القطبية ذوابة في الماء، وهي بذلك **مُحبة للماء** hydrophobic. والنهاية اللاقطبية غير ذوابة في الماء ولذا هي كارهة للماء (أو محبة للشحم، الفقرة 3.7)؛ وبالطبع، إنها ذوابة في المذيبات غير القطبية. تدعى مثل هذه الجزيئات **مزدوجة المحبة** amphipathic: فهي تمتلك نهاية قطبية وأخرى غير قطبية،علاوة على أنها كبيرة بشكل كافٍ لإبراز سلوكها الذوباني. وعلى خطي قاعدة "الشبيه يذيب شبيهه"، فإن كل نهاية غير قطبية تنشد بيئة غير قطبية؛ في هذه الحالة، فإن النهايات غير القطبية من جزيئات الصابون هي الوحيدة التي تتجمع مع بعضها في مركز المذيّلة (الشكل 2.33). وتبرز النهايات

القطبية خارجاً ضمن المذيب القطبي، الماء.



الشكل 2.33 : مُذيَلة الصابون. "تتذاوب" سلاسل الهيدروكربون غير القطبية بعضها في بعض. وتذوب الزمر القطبية COO^- في الماء. وتتنافر المذيّلات المتماثلة في الشحنة فيما بينها.

تصطف زمر الكربوكسيلات المشحونة سلباً على سطح المذيّلة، فتحيطها بغلاف أيوني. ويحافظ التنافر بين الشحنات المتماثلة على المذيّلات مبعثرة.

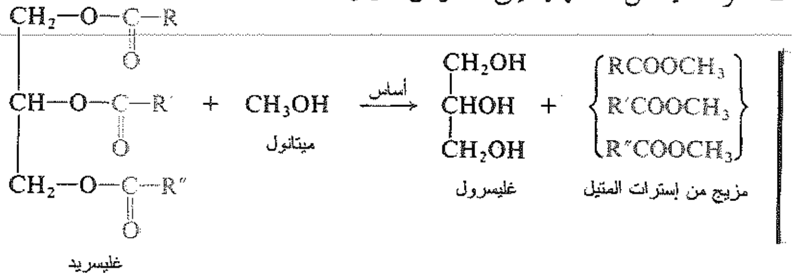
والآن، كيف ينظّف الصابون؟ تكمن مشاكل التنظيف في الدهون والشحوم التي تتجمع مع الأوساخ. ولا يستطيع الماء وحده أن يذيب المواد الكارهة للماء؛ إذ تسعى قطيرات الزيت الموجودة على تماس مع الماء إلى الاندماج بعضها مع بعض بحيث تظهر طبقة من الزيت وطبقة من الماء. ولكن وجود الصابون يغير هذه الحالة. فتذوب النهايات غير القطبية من جزيئات الصابون في قطيرات الزيت، تاركة نهايات الكربوكسيلات متوجهة ضمن طبقة الماء المحيط. يقي التنافر بين الشحنات المتماثلة قطيرات الزيت من الاندماج؛ ويتشكل في الوسط مستحلب ثابت من الزيت والماء، الذي يمكن إزالته عن السطح وبالتالي يصبح السطح نظيفاً. وكما سنرى، إن خاصية الاستحلاب ومن ثم التنظيف ليست مقصورة فقط على أملاح الكربوكسيلات، ولكن تمتلكها أيضاً جزيئات أخرى مزدوجة المحبة amphipathic molecules (الفقرة 6.33).

يحتوي الماء القاسي على أملاح الكالسيوم والمغنزيوم، التي تتفاعل مع الصابون مشكلة أملاحاً من كربوكسيلات الكالسيوم وكربوكسيلات المغنيزيوم غير القابلة للذوبان (القشور في حوض الاستحمام).

5.33 الدهون بوصفها مصدراً للحموض والكحولات النقية
Fats as sources of pure acids and alcohols

تؤدي معالجة جزيئات الصابون الصوديومي بحمض معدني (أو حلمهة الدهون في الشروط الحمضية) إلى تحرير مزيج من الحموض الكربوكسيلية الحرة. لقد تطور في السنوات الحديثة، التقطير التجزيئي لهذه المزائج على المستوى التجاري لتوفير حموض كربوكسيلية مفردة ذات نقاوة تفوق الـ 90%.

تقلب الدهون، أحياناً، بوساطة الأسترة المفروقة transesterification إلى إسترات متيل الحموض الكربوكسيلية؛ إذ يسمح للغليسريدات بالتفاعل مع الميتانول بحضور حفاز حمضي أو أساسي. يفصل المزيج من إسترات المتيل بالتقطير الجزيئي إلى إسترات مفردة، يمكن حلمهتها إلى حموض كربوكسيلية مفردة ذات نقاوة عالية.



لهذا، تُعد الدهون مصدراً للحموض مستقيمة السلسلة ذات العدد الزوجي من ذرات الكربون الذي يتراوح بين ست ذرات وحتى ثمان عشر ذرة كربون.

وبصورة اختيارية، يمكن لإسترات المتيل هذه، نقية كانت أم مزيجاً أن تُختزل حفزياً إلى كحولات أولية ذات سلسلة مستقيمة مؤلفة من عدد زوجي من ذرات الكربون، إذ يشتق من هذه الجزيئات حشد كبير من المركبات (كما في المسألة 10.19). بذلك تزودنا الدهون بوحدات طويلة ومستقيمة السلسلة لاستعمالها في الاصطناع العضوي.

6.33 المنظفـــات Detergents

تستعمل الكحولات الأولية ذات السلاسل المستقيمة من أقران C_8 و C_{10} ، التي يحصل عليها من الدهون ـ أو بطرق أخرى (الفقرة 6.31) ـ في إنتاج الإسترات التي تتميز بدرجات غليان مرتفعة والمستخدمة **ملدنات** plasticizers (مثل، فتالات الأوكتيل). بينما تستعمل الكحولات من C_{12} إلى C_{18} بكميات ضخمة في تصنيع **المنظفات** (عوامل التنظيف).

وعلى الرغم أن اختلاف المنظفات الصنعية من حيث البنية الكيميائية ذو أهمية بالغة، فإن كافة جزيئاتها تمتلك صفة عامة، تشترك بها مع الصابون العادي: إنها مزدوجة المحبة amphipathic، وذات نهاية هيدروكربونية غير قطبية ضخمة ذوابة في الزيت، ونهاية قطبية ذوَّابة في الماء. تُحوَّل الكحولات المكونة من C_{12} إلى C_{18} إلى أملاح من ألكيل سلفات الهيدروجين. مثال ذلك:

$$n\text{-}C_{11}H_{23}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} n\text{-}C_{11}H_{23}CH_2OSO_3H \xrightarrow{NaOH} n\text{-}C_{11}H_{23}CH_2OSO_3^-Na^+$$

كحول اللوريل — سلفات اللوريل الهيدروجينية — سلفات اللوريل الصوديومية

يلاحظ في هذه المركبات أن النهاية غير القطبية هي سلسلة هيدروكربونية طويلة. والنهاية القطبية هي: $—OSO_3^-Na^+$.

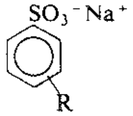
تؤدي معالجة الكحولات بأكسيد الإيتيلين (الفقرة 23.13) إلى الحصول على منظفات غير أيونية:

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH + 8CH_2\underset{O}{—}CH_2 \xrightarrow{\text{أساس}} CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_8OH$$

كحول اللوريل — أكسيد الإيتيلين — إيتوكسيلات

ويجعل الهيدروجين المرتبط إلى العديد من ذرات الأكسجين النهاية متعددة الإيترية من الجزيء ذوَّابة في الماء. وبصورة بديلة، يمكن للإيتوكسيلات أن تتحول إلى سلفات وتستعمل بشكل أملاح صوديومية.

لعل الأملاح الصوديومية لحمض ألكيل بنزين السلفونيك من أكثر المنظفات وانتشاراً واستعمالاً. ترتبط زمرة الألكيل الطويلة السلسلة إلى حلقة البنزين بفعل حفاز فريدل كرافت وحضور هاليد الكيل، أو ألكن أو كحول، ثم تعود السلفنة والتعديل إلى الحصول على المنظف.



سابقاً، استعمل متعدد البروبيلين بشكل شائع في اصطناع ألكيل بنزين السلفونات؛ لكن السلاسل الغنية بالفروع الجانبية تُكبل عمليات التدرك الحيوي لبقايا المنظف في مياه الصرف الصحي والأحواض المتعفنة. ومنذ عام 1965 استبدلت في الولايات المتحدة الأمريكية، المنظفات "اللينة" (القابلة للتدرك الحيوي) بالمنظفات "القاسية": مثل

الألكيل سلفات والإيتوكسيلات وسلفاتها وألكيل بنزين السلفونات التي ترتبط فيها زمـرة الفنيـل بصـورة عشـوائية إلـى مواضع ثانوية مختلفة من السلسلة الطويلة المستقيمة (من المجال C_{12} - C_{18}). (انظـر المسـألة 15 مـن مسـائل نهايـة الفصل 16). تشتق السلاسل الجانبية للألكيل بنزين السلفونات "الخطية" من السلسلة المستقيمة للألكنات ــ 1 (الفقـرة 6.31)، أو من الألكانات المكلورة مستقيمة السلسلة المفصولة (باستعمال المصافي الجزيئية) من الكيروسين.

تؤثر هذه المنظفات بصورة أساسية بنفس الأسلوب الذي يؤثر به الصابون. وهي تسـتعمل لأنهـا تتمـيز بعـدة مزايـا. فمثلاً تحافظ أملاح السلفات والسلفونات على فعاليتها في الماء القاسي، نظراً لأن أملاح الكالسيوم والمغنزيوم الموافقة ذوابة في الماء. ولطالما أنها أملاح لحموض قوية فهي تعطي محاليلاً معتدلة خلافاً للصابون الذي هو أمـلاح لحمـوض ضعيفة فيعطي محاليلاً ذات قلوية ضعيفة (الفقرة 10.19).

7.33 الدهون غير المشبعة، تقسية الزيوت، الزيوت الجفوفة
Unsaturated fats, Hardening of oils, Drying oils

كما رأينا، تحتوي الدهون على غليسريدات الحموض الكربوكسيلية غير المشبعة بنسـب مختلفـة. ورأينـا أيضـاً أن مسائل أخرى تبدو متعادلة, ويؤدي عدم الإشباع في الدهون إلى تخفيض نقطة انصهارها، وهذا الأمر يجلعها سائلة فـي درجة حرارة الغرفة. ففي الولايات المتحدة، أدى الاستعمال المألوف لشحم الخنزير والزبدة في أعمال الطهي إلى عـدم الاستعداد لاستعمال الزيوت المغذية الرخيصة المكافئة لها. وتحول هدرجة بعضاً من الروابط المزدوجـة فـي مثـل هـذه الدهون الرخيصة، مثل زيت بذر القطن، وزيت الذرة، وزيت فول الصويا، هذه السوائل إلى مواد صلبة ذات قوام مشابه لشحم الخنزير والزبدة. وتُعد **تقسـية الزيوت** hardening of oils، أسـاس صناعـة مهمـة لإنتـاج دهـون الطهـي (مثـل Crisco) والمارغرين Oleomargarine (السمن الصناعي). تجري هدرجة الروابط المزدوجة كربون ـ كربون في شروط معتدلة (حفّاز Ni، 175 ـ 190°س، 20 ـ 40 ليبرة/الإنش^2) بحيث لا يحدث خلالها تحلل هيدروجيني hydrogenolysis للرابطة الإسترية.

تُغير عملية الهدرجة ليس فقط الصفات الفيزيائية للدهن وإنما ـ وهذا أمر أكثر أهمية ـ تبدل أيضاً صفاته الكيميائيـة: فيصبح الدهن المهدرج أقل عرضة للتزنخ من الدهن غير المهدرج. يُعزى زنخ Rancidity الدهون إلـى وجـود حمـوض وألدهيدات طياره ذات رائحة كريهة. تنتج هذه المركبات (على الأقل جزئياً) عن مهاجمة الأكسجين للمواقع الألليليـة النشيطة في جزيئات الدهن؛ في حين تؤدي الهدرجة إلى إبطاء تطور الـتزنخ المتوقـع عـن طريـق إنقـاص عـدد الروابـط المزدوجة وبالتالي عدد المواقع الألليلية.

(تخضع المركبات غير المُشبعة بحضور حفـازات الهدرجـة ليـس فقـط للهدرجـة ولكـن أيضـاً للتمـاكب ــ إزاحـة الروابط المضاعفة أو تحولات كيميائية فراغية ـ الأمر الذي يؤثر أيضاً في الصفات الفيزيائية والكيميائية).

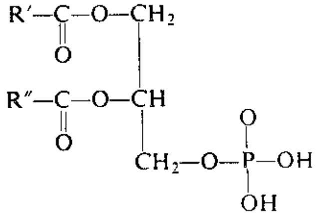
يملك زيت بذر الكتان وزيت التانغ tung أهمية خاصـة نظـراً لمحتواهمـا المرتفـع مـن الغليسـريدات المشـتقة مـن الحموض التي تحتوي على رابطتين أو ثلاث روابط مزدوجة. إنها تعـرف **بـالزيوت الجفوفـة drying oils**، وتعـد مـن المكونات المهمة للطلاء والورنيش. إن "جفاف" الدهـان لا يشـمل تبخـر المذيـب (تربنتيـن وغـيره...) فحسـب، بـل يتضمن تفاعلاً كيميائياً أيضاً تتشكل بنتيجته رقاقة عضوية كتيمة. وعلاوة على اللون الناشـيء عـن وجـود الأصبغـة فـإن حماية السطح بهذه الرقاقة الكتيمة هو الهدف الرئيس للطلاء. تتشكل الرقاقة نتيجة تبلمـر الزيـوت غـير المشـبعة الـذي سببه الأكسجين. إلا أن عملية البلمرة وبنية البوليمر هي إلـى حـدٍ مـا معقـدة وغـير مفهومـة بوضـوح. إذ يبـدو أن هـذا

الإجراء يشتمل، جزئياً، على مهاجمة الجذر الحر للهيدروجين الأليلي النشيط. وتبلمر الجذر الحر بتفاعل سلسلي بصورة مشابهة لما شُرح سابقاً (الفقرتان 24.9 و 6.31) والتشابك بوساطة الأكسجين مشابهاً لذلك المُحدث بالكبريت في المطاط المبركن (الفقرة 24.11).

> **مسألة 3.33** "يجف" زيت التانغ في الدهانات بسرعة أكثر من زيت بذر الكتان. اقترح سبباً لذلك. (انظر الجدول 1.33).

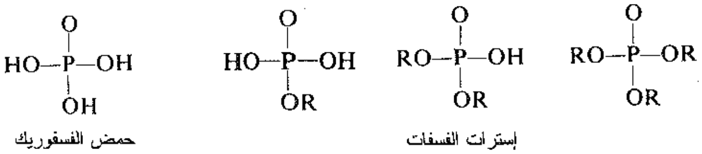
8.33 الفسفوغليسريدات. الإسترات الفسفاتية Phosphoglycerides. Phosphate esters

لقد تحدثنا سابقاً فقط عن الغليسريدات التي تعود فيها كل الأواصر الإسترية الثلاث، تعود لزمر الأسيل، إنها، ثلاثي أسيل الغليسرولات. تتشكل أيضاً شحوم من نوع آخر، هي الفسفوغليسريدات، التي تضم فقط زمرتي أسيل، وزمرة فسفات مكان المجموعة الثالثة. إن البنية الأصلية هي **ثنائي أسيل غليسرول فسفات أو حمض الفسفاتيديك**.



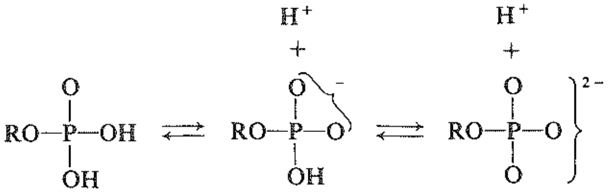
حمض الفسفاتيديك
(فسفوغليسريد)

فالفسفوغليسريدات ليست إسترات كربوكسيلية فقط بل هي أيضاً إسترات فسفاتية. ماذا تُشبّه الإسترات الفسفاتية؟ من المفيد أن نعرف بعض الشيء عنها طالما أننا سنصادفها مراراً: تشترك مع الشحوم الفسفورية phospholipids في تشكيل أغشية الخلايا (الفقرة 9.33)؛ وتميم الأنزيم A (الفقرة 10.33) العنصر الأساسي (من بين أمور عديدة) في الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية؛ والإيزوبنتنيل بيروفسفات الذي يُعد مصدر كافة الستيرويدات والتربينات (الفقرة 11.33)؛ والحموض النووية المتحكمة في مجموعة الصفات الوراثية heredity وهي متعدد إسترات لحمض الفسفوريك. ويكون الأدينوزين ثلاثي الفسفات (ATP) الركن الأساسي في النظام الطاقي لدى العضويات. وهي تقوم بعملها بتحويل عدد من المركبات الأخرى إلى إسترات فسفاتية. (انظر، كمثال، المسألة 14 من مسائل آخر هذا الفصل).



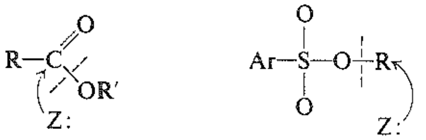
حمض الفسفوريك　　　　إسترات الفسفات

لنبدأ بمشتقات الفسفات الواردة بأصناف متنوعة إذ يحتوي حمض الفسفوريك على ثلاث زمر هيدروكسي بإستطاعتها تشكيل الإسترات؛ باستبدال واحدة أو اثنتين أو ثلاثة منها بمجموعات ألكوكسي. إن حمض الفسفوريك شديد الحموضة ومثله الإسترات أحادية الألكيل وثنائية الألكيل؛ فهي تميل في المحاليل المائية لأن تكون أنيونات، تعتمد درجة تأينها بالطبع، على حموضة الوسط. فمثلاً:

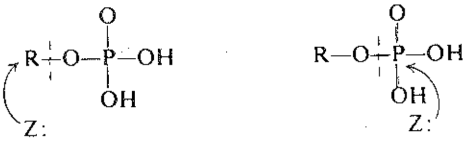


تتعرض المشتقات الفسفاتية، كغيرها من الإسترات، للحلمهة معطية الحمض الأصلي والكحول. ففي ذلك يبدو أن لحموضة الـ OH– المتصلة بالفسفور تأثيرات متعددة. ففي المرتبة الأولى، ونظراً لإمكانية إسترات الفسفات الحمضية أن تخضع للتأين، فإنه يمكن أن يوجد عدد من الأصناف الأيونية في محلول الحلمهة. فالإستر الأحادي الألكيل، مثلاً، يمكن أن يكون إستراً ثنائي الأنيون dianion؛ وأحادي الأنيون monoanion وإستراً متعادلاً neutral ester وإستراً مبرتناً protonated ester؛ ويمكن أن تكون كافة هذه الأنواع أو أي منها خاضعاً للحلمهة. في الواقع، إن الحالة ليس تماماً بذلك التعقيد. إذ نستطيع من ثوابت التفكك لهذه الإسترات الحمضية، حساب الجزء من الإستر المرافق لكل حالة في المحلول المعطى. إن تبعية مُعدل السرعة لحموضة المحلول غالباً ما تبين أي من الأصناف هو المتفاعل الرئيس.

وبوجه عام، نذكر أنه في الكربوكسيلات يحدث الهجوم على كربون الأسيل، أما في السلفونات فيجري الهجوم على كربون الألكيل، مع اختلاف يتضح في نقطة التشطر. ففي السلوك الهيدروليكي نرى:



إن المشتقات الفسفاتية تقع عند درجة متوسطة بين الكربوكسيلات والسلفونات. فالتشطر يمكن أن يحدث في أي موضع، اعتماداً على طبيعة الزمرة الكحولية.

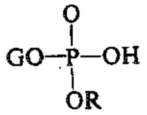


تشطر C – O   تشطر P – O

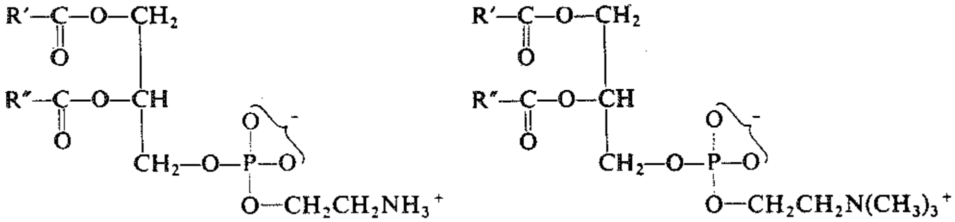
ومرة ثانية تتدخل هنا حموضة حموض الفسفوريك. إن تشطر الرابطة ألكيل ـ أكسجين في الكربوكسيلات صعب لأن أنيون الكربوكسيلات أساس قوي وهو زمرة مغادرة ضعيفة؛ أما في السلفونات فإن مثل هذا التشطر يبدو مفضلاً لأن أنيون السلفونات أساس ضعيف وهو زمرة مغادرة جيدة جداً. في حين أن حمض الفسفوريك متوسط الحموضة بين الكربوكسيليك وحمض السلفونيك؛ ونتيجة لذلك فإن أنيون الفسفات زمرة مغادرة أفضل من الكربوكسيلات ولكنه أضعف من السلفونات. في هذه الإسترات، يرتبط الفسفور مع أربع مجموعات؛ وهو قادر على قبول مجموعات أكثر ـ يشهد على ذلك استقرار المركبات خماسية التكافؤ مثل PCl_5– ويتنافس الهجوم النوكليوفيلي على الفسفور مع الهجوم على كربون الألكيل.

في المحلول الحمضي تنشطر الإسترات الفسفاتية بسهولة معطية حمض الفسفوريك. بينما في المحلول الأساسي تتحلمه فقط مركبات ثلاثي ألكيل الفسفات. $(RO)_3PO$ وتزاح فقط زمرة ألكوكسي واحدة. في حين تكون الإسترات أحادية الألكيل $ROPO(OH)_2$ ، وثنائية الألكيل $(RO)_2PO(OH)$، خاملة تجاه الأساس وحتى في المعالجة الطويلة

الأمد. يمكن أن يبدو ذلك سلوكاً غير عادياً، لكنه يمكن أن يُفسر تماماً على نحو منطقي. فالإسترات أحادية الألكيل وثنائية الألكيل تحتوي على زمر OH– الحمضية مرتبطة بذرة الفسفور. وفي المحلول الأساسي تكون هذه الزمر على شكل أنيونات؛ فالتنافر بين الشحنات المتماثلة يمنع الهجوم على هذه الأنيونات بوساطة أيون الهيدروكسيد. وتكون في معظم الشحوم الفسفورية الفسفات من النوع:



حيث تمثل G زمرة الغليسريل - بفتيها المؤسترتين بالحموض الكربوكسيلية - وتكون R مشتقة من كحول آخر. أما ROH، فغالباً ما يكون **إيتانول الأمين**، $HOCH_2CH_2NH_2$ ، أو **الكولين** $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3^+$. وطالما أن OH- المتبقية على ذرة الفسفور هي ذات حموضة عالية، فغالباً ما يكون الإستر بشكل أيوني.



فسفاتيديل الإيتانول أمين
(فسفوغليسريد الإيتانول أمين)

فسفاتيديل الكولين
(فسفوغليسريد الكولين)

علاوة على ذلك، يحتوي الكحول ROH عادة على زمر أمينو، وبالتالي فإن وحدة الفسفات تحمل كِلا الشحنتين السالبة والموجبة معاً، ويكون الفسفوليبيدات بذلك - في هذه النهاية - أيوناً **ثنائي القطب**. وفي الحلمهة، تتعرض هذه الفسفاتات عموماً للتشطر في موقع بين الفسفور والأكسجين P-$\nmid$-O—R .

> **مسألة 4.33** ادرس حلمهة $(RO)_2PO(OH)$ بمحلول هيدروكسيدي مائي، وافترض أنه لأسباب كهرساكنة لا يمكن للهجوم بـ OH^- أن يحدث. لماذا لا يؤدي الهجوم بالنوكليوفيل المائي إلى الحلمهة؟ وبالرغم من ذلك، فالماء نوكليوفيل ناجح في الحلمهة الحمضية. (إرشاد: انظر الفقرة 18.20).

9.33 الشحوم الفسفورية (الفسفوليبيدات) والأغشية الخلوية
Phospholipids and cell membranes

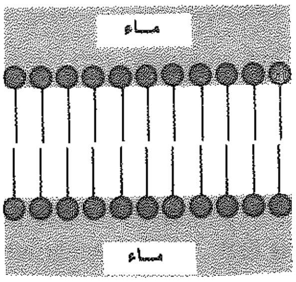
ذكرنا، أن الدهون توجد في خلايا المنوط بها اختزان الدهن في النباتات والحيوانات. وتبقى وظيفتها متعلقة بخواصها الكيميائية؛ فعبر الأكسدة يجري استنفاذ الدهون لتزويد العمليات الحياتية بالطاقة.

ومن جهة أخرى، توجد الشحوم الفسفاتية في أغشية الخلايا - كافة الخلايا - وتعد عنصراً بنيوياً أساسياً للعضويات الحية. وتعتمد هذه الوظيفة الحيوية علىخواصها الفيزيائية بأسلوب فاتن.

فجزيئات الفسفوغليسيريد متعددة الشعور، وهي من هذه الناحية تختلف عن الدهون ــ لكنها تشبه الصابون والمنظفات. إذ تمثل سلاسل الحمض الدهني الطويلة مرة ثانية الجزء المحب للشحم lipophilic، أما الجزء المحب للماء فهو الطرف الأيوني. ثنائي القطب؛ إنها زمرة الفسفات المستبدلة بشحنتيها السالبة والموجبة. تشكل الفسفوغليسريدات في المحلول المائي وكما هو متوقع مذيّلات. ففي حالات معينة - عند سطح التماس بين محلولين مائيين، مثلاً - تميل هذه الجزيئات لتشكيل طبقات مضاعفة bilayers: إذ يصطف رتلان من الجزيئات، بشكل ذيل

لذيل، وبحيث تتوجه نهاياتها القطبية من جهة سطحي الطبقة المضاعفة نحو الماء (الشكل 3.33). وعلى الرغم من ضرورة الزمر القطبية لربط الجزيئات في ترتيب معين فإن كتلة الطبقة المضاعفة تتشكل من سلاسل الحمض الدهني. لهذا السبب تستطيع الجزيئات غير القطبية الذوبان في الجدار الذي هو في الغالب هيدروكربوني والمرور عبره، لكنه يُعد حاجزاً فعّالاً أمام الجزيئات القطبية والأيونات.

يعتقد بأن الفسفوغليسريدات توجد في الأغشية الخلوية على هيئة طبقات مضاعفة. إنها تكوّن الجدران الخلوية التي لا تطوق الخلية فحسب ولكنها تضبط أيضاً عبور المواد المتنوعة بإنتقائية عالية. ـ مغذيات، فضلات، هرمونات، وغيرها ـ من وإلى داخل الخلية، وحتى من محلول ذي تركيز منخفض إلى محلول ذي تركيز مرتفع. والآن، إن العديد من هذه المواد التي عبرت الخلايا أو غادرتها هي جزيئات ذات قطبية عالية مثل السكاريدات والحموض الأمينية، أو أيونات مثل الصوديوم والبوتاسيوم.



الشكل 3.33 : طبقة مضاعفة من شحم فسفاتي (فسفوليبيد). تمسك سلاسل لحمض الدهني المحبة للشحم مع بعضها بقوى فاندرفالس. وتذوب النهايات المحبة للماء في الماء.

كيف يمكن لهذه الجزيئات المرور عبر جدران الخلية في حين أنها غير قادرة على المرور عبر طبقات مضاعفة بسيطة؟ وكيف يمكن للنفوذية أن تكون بهذه الانتقائية العالية؟

تبدو الإجابة علىهذين السؤالين شاملة للبروتينات التي توجد أيضاً في أغشية الخلية: كجزء لا يتجزأ من الطبقة المضاعفة، وحتى أنها منتشرة ضمنها بوضوح.

إن البروتينات، كما سنرى في الفصل 36، هي سلاسل أميدية طويلة جداً، لبوليمرات مؤلفة من عشرين حمضاً أمينياً مختلفاً. وتستطيع السلاسل البروتينية أن تكون مُتحلقة أو ملتفة بأساليب متنوعة؛ ويعتمد التهايؤ **conformation** المفضل لبروتين معين على تسلسل دقيق للحموض الأمينية على طول سلسلته.

لقد اقترح أن النقل عبر الأغشية يجري بالأسلوب التالي. يذوب جزيء البروتين الملتف بحيث يدير جزأه المحب للشحم نحو الخارج، في الطبقة المضاعفة مشكلاً جزءاً من جدار الخلية. يقترب جزيء وليكن أيون بوتاسيوم. فإذا كان البروتين الخاص مصمم لإلتقاط أيون البوتاسيوم فإنه يستقبل الأيون في داخله القطبي. يهرب الأيون المُخبأ في هذا الغطاء المحب للشحم من خلال الطبقة المضاعفة ويُحرر في الجانب الآخر.

إن هذه الآلية في النقل الأيوني هي بالضبط تلك التي أوردناها سابقاً لتقدير فعل المضاد الحيوي مثل نوناكتين Nonactin (الفقرة 19.13). فهي هنا ضرورية لوظيفة الخلية العادية؛ وهناك ينهار التوازن الأيوني وتعطل وظيفة الخلية. ففي كلا الحالتين نرى علاقة **زائر ـ مضيف host - guest**، هي في الأساس مثل العلاقة القائمة بين الإيتر التاجي والكاتيون: إذ يوجد النوع ذاته من الارتباط بين المضيف والزائر، والوظيفة هي عينها ـ وهي نقل الكاتيون إلى الوسط غير القطبي.

والآن، لكي يؤدي البروتين الناقل عمله، يجب أن يكون حراً ليتحرك ضمن الغشاء. فجزيئات الطبقة المضاعفة، وعلى الرغم من تراصها بالضرورة، يجب أن لا تكون مقفلة في شبكة بلورية جسيئة ـ الأمر الذي يحدث عندما تكون كافة سلاسل الحمض الدهني مُشبعة. ففي الحقيقة، إن بعضاً من هذه السلاسل الموجودة في الشحوم الفسفاتية

(الفسفوليبيدات) المؤلفة للغشاء هي غير مشبعة وبالتالي، فالكيمياء الفراغية العائدة للرابطة المزدوجة بوضعها المقرون والمصاحب بانحناء (الشكل 1.33)، يُعطل الاصطفاف بشكل يكفي لجعل الغشاء نصف سائل في درجات الحرارة الفيزيولوجية.

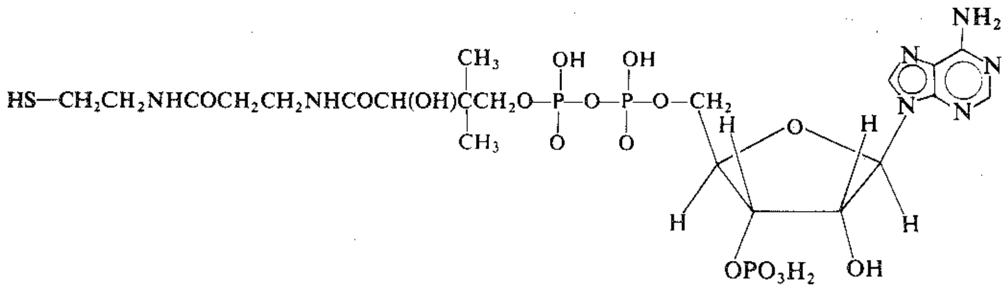
إذاً أوردنا هنا لمحة خاطفة عن عملية بيولوجية معقدة. ومع ذلك استطعنا البدء في رؤية كيف أن فهم البيولوجيا يقوم على أساس المفاهيم الكيميائية: قوى فاندرفالس والروابط أيون ـ ثنائي قطب؛ والقطبية والذوبانية؛ ونقطة الانصهار والشكل الجزيئي؛ والتشكيل والتهايؤ؛ وأخيراً تسلسل الذرات في السلاسل الجزيئية.

مسألة 5.33 لوحظ أن درجة عدم الإشباع لشحوم الغشاء في قوائم ـ الرنّة (نوع من الأيائل) هي أكثر ارتفاعاً في الخلايا قرب الحوافر منها في الخلايا القريبة من الجسم. ما هي قيمة الفائدة البقائية لهذا التدرج في عدم الإشباع في استمرار بقاء هذا النوع من الحيوانات.

10.33 الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية Biosynthesis of fatty acids

عندما يتناول الحيوان من السكاريدات أكثر مما يستهلك، فإن العضوية تختزن الفائض: قسم على شكل متعدد السكاريد الغليكوجين (الفقرة 9.35)، ولكن معظمه يختزن كدهون. إن الدهون التي رأيناها هي ثلاثيات أسيل الغليسرول، وإسترات مشتقة (في معظم الحالات) من حموض كربوكسيلية مستقيمة وطويلة السلسلة وتضم **عدداً زوجياً** من ذرات الكربون. هذه الأعداد الزوجية التي ذكرناها هي نتيجة طبيعية ومنطقية لمسار الدهون المصطنعة في المنظومات الحيوية. وسوف نرى في هذا الفصل كيف يحدث ذلك.

لكن لندرس أولاً، قليلاً من الأسس الكيميائية. إن الجزيء المفتاح في هذا الاصطناع ـ وبالواقع، في معظم العمليات الحيوية الحياتية ـ هي **تميم الأنزيم A**، coenzyme A.



تميم الأنزيم A
CoA

كما نرى، يحتوي هذا الجزيء على زمرة سلفهيدريلية SH—، ولهذا فهي تنتمي لصف المركبات التي تدعى التيولات thiols. تشارك التيولات في عدد من الأدوار في كيمياء الجزيئات الحيوية. فهي تتأكسد بسهولة، إذ تتحول زمرتان من SH— إلى ثنائي السلفيد، —S—S—، الذي يمسك بسلسلتين شحميتين مختلفتين بعضهما مع بعض أو يمسك أجزاء مختلفة من ذات السلسلة. (انظر، كمثال، أوكسي توسين oxytocin في آخر الفقرة 8.36).

إن التيولات هي المشابهات الكبريتية للكحولات، فهي تشكل الأنواع ذاتها من المشتقات كما الكحولات: **تيوإيترات** thioethers، وتيوأسيتالات thioacetals، وإسترات تيولية thiol esters. وتبدي زمر الإسترات التيولية نفس السلوك الكيميائي الذي نتوقعه لها: فهي تتعرض لاستبدال نوكليوفيلي على الأسيل. وتجعل الهيدروجينات ـ α حمضية

وهذه الأخيرة أشد تأثيراً من أقرانها الأكسجينية.

الآن يعمل تميم الأنزيم A هذا وهو بهيئة مشتق إسترأسيتات ويدعى **أسيتيل** CoA، يشارك تميم الأنزيم A على اصطناع الدهون. (يشتق هذا الأسيتيل CoA من أكسدة أنواع الغذاء الثلاثة:

$HS{-}CoA$ تميم أنزيم A تيول

$CH_3C(=O){-}S{-}CoA$ أسيتيل CoA تيول إستر

السكاريدات، والبروتينات والدهون - في عملية إنتاج الطاقة في العضوية).

توجد أعداد زوجية من ذرات الكربون في الأحماض الدهنية لأن هذه الحموض تُبنى **بذرتي كربون في كل مرة**، آتية من وحدات حمض الأسيتيل. تزوّد هذه الوحدات بوساطة زمر الأسيتيل من الأسيتيل CoA. لنرى تماماً كيف يحدث ذلك. علينا أن ندرك أيضاً بأن كل تفاعل يُحفّز بأنزيم نوعي ويتقدم عبر خطوات متعددة، يشارك الأنزيم في بعض جوانب هذه الخطوات بأسلوب كيميائي حقيقي بسيط ونافع.

أولاً، يلتقط الأسيتيل CoA ثنائي أكسيد الكربون (1) مشكلاً مالونيل CoA. (لتوضيح الفكرة المثارة آنفاً: إن ذلك لا يحدث مباشرة؛ إذ يتحد ثنائي أكسيد الكربون مع الزمرة الضميمة prosthetic group من الأنزيم - أسيتيل CoA كربوكسيلاز - ومن ثم تُنقل للأسيتيل CoA).

$$(1)\quad \underset{\text{أسيتيل CoA}}{CH_3CO{-}S{-}CoA} + CO_2 + ATP \rightleftarrows \underset{\text{مالونيل CoA}}{HOOC{-}CH_2CO{-}S{-}CoA} + ADP + \text{فسفات}$$

إن خاصية الكاربانيون للكربون - α من الأسيتيل CoA، يجب أن تتضمن بطريقة ما، تماماً كما في كربنة كاشف غرينار.

في الخطوات المتبقية يتفاعل حمضي الأسيتيك والمالونيك، ليس كإسترات الـ CoA، وإنما كإسترات تيولية **لبروتين حامل الأسيل (ACP)** acyl carrier protein، إنه بروتين صغير ذو زمرة ضميمة يشبه إلى حد بعيد الـ CoA. تتشكل هذه الإسترات وفق التفاعلين (2) و (3)، اللذين نسلّم بهما كأمثلة لعملية الأسترة المفروقة transesterification.

$$(2)\quad CH_3CO{-}S{-}CoA + ACP{-}SH \rightleftarrows \underset{\text{أسيتيل-S-ACP}}{CH_3CO{-}S{-}ACP} + CoA{-}SH$$

$$(3)\quad HOOCCH_2CO{-}S{-}CoA + ACP{-}SH \rightleftarrows \underset{\text{مالونيل-S-ACP}}{HOOCCH_2CO{-}S{-}ACP} + CoA{-}SH$$

تبدأ الآن الدورة الأولى من عدة دورات مشابهة. إذ يتكاثف الأسيتيل —S— ACP مع مالونيل —S— ACP (4) معطياً سلسلة من أربع ذرات من الكربون.

$$(4)\quad CH_3CO{-}S{-}ACP + HOOCCH_2CO{-}S{-}ACP \rightleftarrows \underset{\text{أسيتو أسيتيل-S-ACP}}{CH_3CO{-}CH_2CO{-}S{-}ACP} + CO_2 + ACP{-}SH$$

في تلك النقطة نرى توازياً قوياً مع اصطناع إستر حمض المالونيك (الفقرة 2.25). فثنائي أكسيد الكربون الذي التقط في التفاعل (1) قد فُقِد هنا؛ فوظيفته مقتصرة على تجديد المالونات ذات الهيدروجينات - α عالية الحموضة.

والكاربانيون العائد لها يشبه الكربون ـ α. هنا كمـا في الاصطناعـات التي تجري في أنبوب الاختبار، فإن تشكل الروابط كربون ـ كربون ذو أهمية شاملة؛ وهنا، كما في الاصطناعات التي تجري في أنبوب الاختبار (الفقرة 1.25)، يلعب الكاربانيون دوراً جوهرياً مثل الكربون. ففي اصطناع إستر المالونيك، تلي خطوة التكاثف عملية نزع الكربوكسيل؛ وفي ذلك تبدو الخطوات واقعية مع فقدان ثنائي أكسيد الكربون الذي يوفر القوة المحركة للتفاعل.

أما الخطوات التالية فهي مطابقة تماماً لما نجريه في المختبر: ارجاع للوصول إلى الكحول (5)، ونزع للماء (6) وهدرجة (7). إن عامل الارجاع لكلا التفاعلين (5) و (7) هو الشكل المرجع للنيكوتين أميد أدينين ثنائي النوكليوتيد فسفات NADPH (الفقرة 15.36).

(5) $CH_3CO{-}CH_2CO{-}S{-}ACP + NADPH + H^+ \rightleftharpoons$
$D\text{-}CH_3CHOH{-}CH_2CO{-}S{-}ACP + NADP^+$
β-D-هيدروكسي البوتريل-S-ACP

(6) $D\text{-}CH_3CHOH{-}CH_2CO{-}S{-}ACP \rightleftharpoons trans\text{-}CH_3CH{=}CHCO{-}S{-}ACP + H_2O$
كروتونيل-S-ACP

(7) $trans\text{-}CH_3CH{=}CHCO{-}S{-}ACP + NADPH + H^+ \rightleftharpoons$
$CH_3CH_2{-}CH_2CO{-}S{-}ACP + NADP^+$
نظامي البوتريل-S-ACP

لدينا الآن سلسلة مستقيمة مشبعة لحمض دهني، وبها تبدأ الدورة من جديد: فتتفاعل مع مالونيل —S— ACP، ثم يُنتزع الكربوكسيل، يلي ذلك الإرجاع ونزع ماء وأخيراً هدرجة. وبعد سبع من هذه الدورات نصل إلى حمض ذي 16ـ ذرة كربون، هو حمض البالميتيك ـ ولأسباب عدة تتوقف العملية عند هذه النقطة ـ ويكون إدخال ذرات كربون إضافية فيها ممكناً، ولكن بإجراء مختلف. كما يمكن أن تولج فيها روابط مزدوجة منتجة بذلك حموضاً غير مشبعة. وأخيراً، تتشكل إسترات الغليسرول: مثل ثلاثي أسيل الغليسرولات، التي يُحتفظ بها، إذ تؤكسد عند الحاجة، لتأمين الطاقة؛ وفسفوغليسريدات (الفقرة 9.33) للمساعدة في ترميم جدران الخلية.

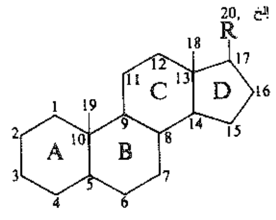
تعد الأنزيمات ــ حفّازات رائعة. وعلى الرغم من أنها أداة مُساعدة للتفاعلات الحيوية. ذات تأثيرات قوية وسيمفورية، فإن هذه التفاعلات تسلك المسار الأسهل. وهي بعملها هذا تمتاز بالأفضلية على العمل الذي يقوم به الكيميائي العضوي للوصول إلى التأثيرات البنيوية ذاتها: حموضة الهيدروجينات ـ α، قابلية زمرة معينة على المغادرة، وسهولة نزع الكربوكسيل من حموض β ـ كيتونية.

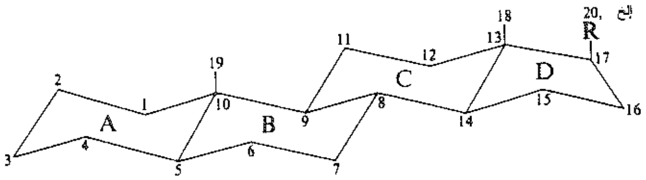
مسألة 6.33 في العام 1904 وضع فرانزكنوب مخططاً تمهيدياً للأكسدة الحيوية للحموض الدهنية التي تبين ـ بعض مضي 50 عاماً ـ أنها صحيحة. لقد أطعم الأرانب في تجاربه المبدأية حموضاً دهنية صيغتها $C_6H_5(CH_2)_nCOOH$. فعند إحتواء السلسلة الجانبية ($n + 1$) على عدد زوجي من ذرات الكربون، يطرح مشتق من حمض فنيل أسيتيل $C_6H_5CH_2COOH$ في البول؛ في حين لو احتوت على عدد فردي، يطرح مشتق من حمض البنزويك. ما هي الفرضية العامة التي بإستطاعتك تكوينها من هذه النتائج.

11.33 الستيرويدات Steroids

الكولسترول (انظر الصيغة في هذه الفقرة)، مركب رديء السمعة بوصفه مادة تتوضع على جدران الشرايين، ومكون رئيس للحصى الصفراوية، وهو نوع من الكحول يدعى **ستيرول** sterol. الستيرولات بدورها تنتمي لصف من

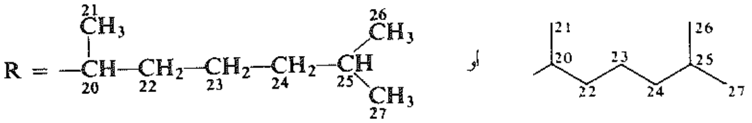
المركبات تدعى **الستيرويدات** steroids: مركبات لها الصيغة العامة:



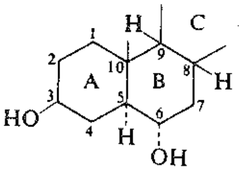


ستيرونيد

تكون الحلقات (عموماً) أليفاتية. تمثل الخطوط العمودية المتصلة بالمواقع 10 و 13 زمر المتيل الزاوي angular methyl. وبوجه عام نورد الكولسترول، كمثال.



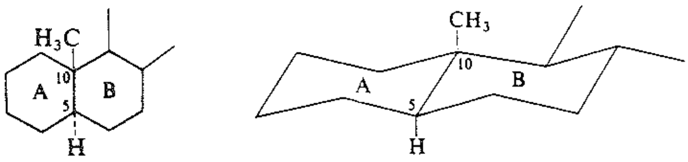
تدل الخطوط الصلبة في الكيمياء الفراغية على (الروابط ـ β، التي تبرز خارجة من مستوي الورقة)، والخطوط المتقطعة على (الروابط ـ α التي تتوجه إلى خلف مستوي الورقة).



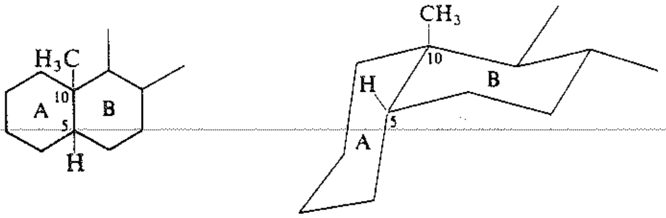
α 6, β3A–ديول

I

هكذا في I، الـ H– والـ OH– في الموقعين –5 و –6 هما في الوضع المقرون cis بعضهما بالنسبة لبعض، لكنهما في الوضع المفروق trans بالنسبة لـ 3-OH وللمتيل الزاوي في الموقع 10. وقد يكون التحام الحلقات مقروناً أومفروقاً، وبذلك تزداد تعقيدات الكيمياء الفراغية.



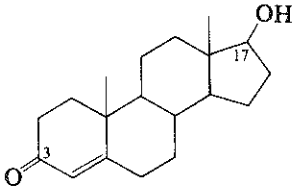
التحام مفروق



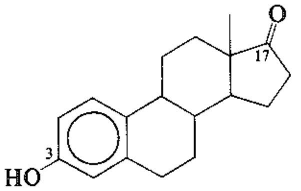
التحام مقرون

أخيراً، ففي أي منظومة حلقية جسيئة مثل ذلك، تلاحظ تأثيرات التهايؤ، وعلى الأغلب سيطرة كاملة على مسار التفاعل.

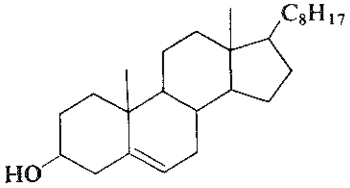
تشمل الستيرويدات أيضاً الهرمونات الجنسية وهرمونات قشرة الكظر (أحدها هو الكورتيزون), والغليكوزيدات القلبية، والحموض الصفراوية. ونظراً لأهميتها الحيوية ـ وبدون شك، نظراً للتعقيد الكيميائي الساحر ـ فإن دراسة الستيرويدات كانت وما زالت إحدى المجالات الأكثر دراسة في أبحاث الكيمياء العضوية.



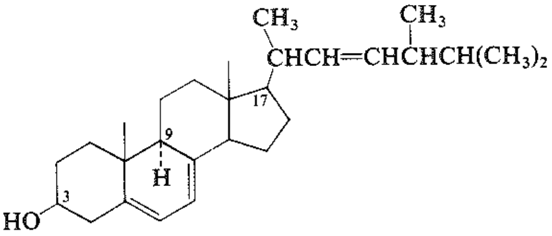
تستوستيرون
أندروجين أو
هرمون جنسي مذكر



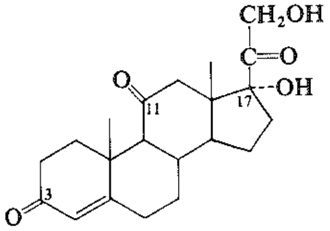
إسترون
إستروجين أو
هرمون جنسي مؤنث



كولسترول

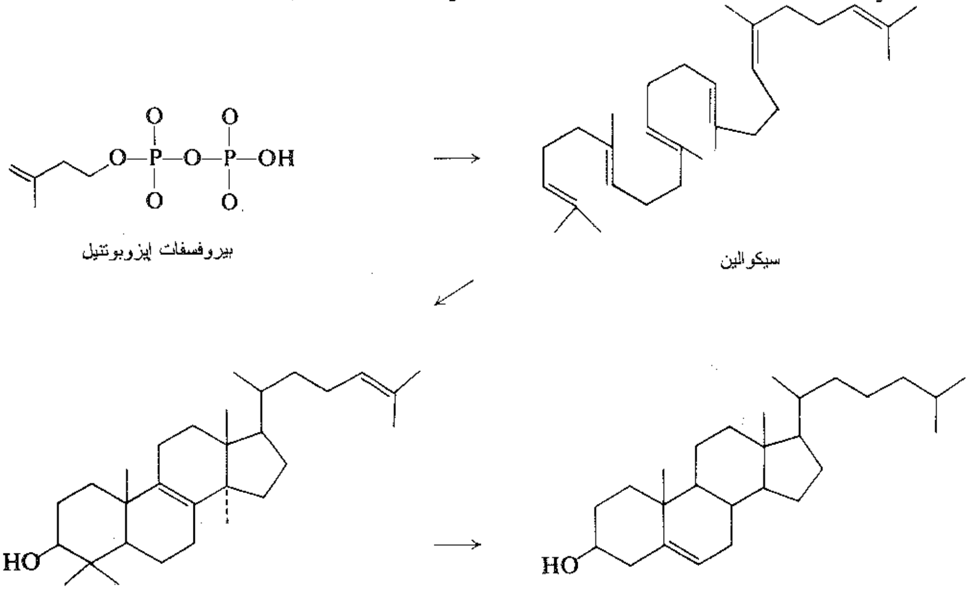


إرجوستيرول
سلف الفيتامين د



كورتيزون
هرمون قشرة الكظر

على الرغم من المفهوم السيء الشائع، فإن الكولسترول هو مكون أساسي لكافة الخلايا، ومركب متوسط في النشوء الحيوي للستيرويدات الأخرى. فالكولسترول مثل التربينات (الفقرة 25.11) يُبنى بصورة تدريجية من وحدات الإيزوبرين. وهي مثل كل وحدات الإيزوبرين في الطبيعة، يبدو أنها تنشأ من بيروفسفات **إيزو البنتينيل** isopentenyl pyrophosphate. (والتي كما سنرى في المسألة 14 من مسائل نهاية هذا الفصل تأتي من صديق قديم هو الأسيتيل CoA).



مسألة 7.33 (أ) وسمت وحدات الإيزوبرين المُشكلة لجزيء السكوالين، ووجدت أن (ب) هناك شذوذ واحد في السلسلة عن التسلسل، رأس - إلى - ذيل. أين هو؟ هل أن موضعه الخاص يوحي لك بأي شيء، بصورة عامة، بشأن النشوء الحيوي لهذا الجزيء؟ (جـ) ما هي التغيرات الهيكلية، إن وجدت المرافقة لتحول السكوالين إلى اللانوستيرول؟ واللانوستيرول إلى الكولسترول؟

مسألة 8.33 في بداية النشوء الحيوي للسكوالين، يتماكب الايزوبنتينيل بيروفسفات. $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2OPP$، أنزيمياً معطياً ثنائي متيل ألليل بيروفسفات. $(CH_3)_2C=CHCH_2OPP$. بعد ذلك يتفاعل هذان المركبان معاً لينتجا **جيرانيل بيروفسفات**، $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2OPP$.
(أ) بفرض أن الأساس الضعيف أنيون البيروفسفات مثل زمرة الهيدروكسيل المُبرتنه، هو زمرة مغادرة جيدة.

$$R - OPP \longrightarrow R^{\oplus} + OPP^{-}$$

هل باستطاعتك اقتراح سلسلة من الخطوات المألوفة التي يمكن أن يتشكل وفقها جيرانيل بيروفسفات؟ (ب) بعدها يتفاعل الجيرانيل بيروفسفات مع جزيء آخر من الإيزوبنتينيل بيروفسفات مُشكلاً **فارنيزيل بيروفسفات**. ما هي بنية الفارنيزيل بيروفسفات؟ (جـ) ما هي العلاقة القائمة بين الفارنيزيل بيروفسفات والسكوالين؟ (د) تُحفز منظومة أنزيمية من نبات المطاط، تحول بيروفسفات إيزو البنتنيل بيروفسفات إلى المطاط؛ وقد اتضح أن ثنائي ميتيل ألليل بيروفسفات يؤثر كمبادر للعملية. هل بإمكانك اقتراح "آلية" لتشكل المطاط الطبيعي (الفقرة 24.11).

مسائل

1. جرى الحصول على حمض النرفونيك من تصبن السيريبروزيدات، وهي شحوم توجد في أغشية الدماغ والخلايا العصبية. يزيل هذا الحمض لون محاليل $KMnO_4$ الممددة و $CCl_4\backslash Br_2$. وتؤدي هدرجته بحضور النيكل إلى الحصول على حمض رباعي كوزانويك $n\text{-}C_{23}H_{47}COOH$. وتقود الأكسدة العنيفة لحمض النرفونيك إلى الحصول على حمض ذي مكافيء تعديل 156 ± 3 وحمض آخر ذي مكافيء تعديل 137 ± 2. ما هي بنية أو البنى المحتملة لحمض النرفونيك؟

2. لدى تسخين زيت الفول السوداني فترة وجيزة من الزمن مع قليل من ميتوكسيد الصوديوم فإن صفاته تتغير بشكل مفاجيء - إذ يصبح شديد اللزوجة ويسيل بصعوبة - ويعطي تصبن هذا الزيت المزيج ذاته من الحموض الدهنية التي يعطيها الزيت غير المعالج. ما هو الشيء الذي قد يكون حدث؟ وما هو دور ميتوكسيد الصوديوم؟

3. وجد أن أكسدة متيل أوليات (متيل 9-مقرون الأوكتاديكنوات) بـ O_2 تعطي مزيجاً من الهيدروبيروكسيدات ذات الصيغة $C_{16}H_{36}O_4$. وقد وجد فيها أن الزمرة OOH— مرتبطة ليس فقط مع C-8 و C-11 وإنما أيضاً مع C-9 و C-10 . ما هي البنية المحتملة للهيدروبيروكسيدين الأخيرين منها؟ وكيف تشكلا؟ بيّن كافة خطوات آلية محتملة لهذا التفاعل.

4. على الرغم من أن الحلمهة القلوية لأحادي ألكيل أو أحادي أريل فسفات هي عادة صعبة جداً، إلا أن 4,2 ـ ثنائي نتروفنيل فسفات $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3OPO_3H_2$ يتفاعل مع محلول أساسي في الوسط المائي، مع تشطر الرابطة فسفور —

أكسجين. اقترح تفسيراً لذلك.

5. يشبه السبيرماسيتي (شمع مأخوذ من رأس حوت العنبر) الهيدروكربونات ذات الوزن الجزيئي المرتفع في صفاتها الفيزيائية وخمولها تجاه محلول $CCl_4\backslash Br_2$ ومحلول $KMnO_4$؛ وهي تعطي في التحليل الكيفي اختبارات ايجابية فقط للكربون والهيدروجين. على أي حال، يُظهر طيف تحت الأحمر وجود زمرة إسترية، ويعطي التحليل الكمي له الصيغة المجملة $C_{16}H_{32}O$.

نسخن محلولاً كحولياً من الشمع و KOH فترة طويلة بشكل مرتد. أظهرت معايرة أجزاء من المحلول أن مكافئاً واحداً من الأساس قد استهلك من أجل كل 475 ± 10 غرام من الشمع. أضيف الماء والإيتر لتبريد المزيج المتفاعل، فصلت الطبقتان المائية والإيترية. وقد أعطى تحميض الطبقة المائية مركباً صلباً A، ن . إ. 62 – 63°س. ومكافئه التعادلي 260 ± 5. كما أدى تبخير الطبقة الإيترية إلى الحصول على مركب صلب B. ن . إ. 48 – 49°س. (أ) ما هي البنية الموافقة للسبيرماسيتي؟ يعطي ارجاع السبيرماسيتي أو المركب A بوساطة $LiAlH_4$ المنتج B فقط. هل يؤكد ذلك البنية التي اقترحتها في (أ).

6. استناداً على الاصطناع التالي، اعطِ بنية حمض الفاسينيك vaccenic acid.

كلوريد نظامي الهيكسيل + أسيتيليد الصوديوم $\longrightarrow$ C (C_8H_{14})
C + Na, NH_3; ثم $I(CH_2)_9Cl$ $\longrightarrow$ D ($C_{17}H_{31}Cl$)
D + KCN $\longrightarrow$ E ($C_{18}H_{31}N$)
E + OH^-, حرارة; ثم H^+ $\longrightarrow$ F ($C_{18}H_{32}O_2$)
F + H_2, Pd $\longrightarrow$ حمض الفاسينيك ($C_{18}H_{34}O_2$)

7. جرى الحصول على حمض كورينوميكولينيك corynomycolenic acid من شحوم البكتريا الديفترية corynebacterium diphtherium. وقد أثبتت بنيتها بالإصطناع التالي.

n-$C_{13}H_{27}CH_2Br$ + إستر صوديومالونيك $\longrightarrow$ G ($C_{21}H_{40}O_4$)
G + 1 مول بالضبط KOH $\longrightarrow$ H ($C_{19}H_{36}O_4$)
H + ثنائي هيدروبيران $\longrightarrow$ I ($C_{24}H_{44}O_5$)
حمض مقرون 9–هكساديكانوئيك + $SOCl_2$ $\longrightarrow$ J ($C_{16}H_{29}OCl$)
I + Na, ثم J $\longrightarrow$ K ($C_{40}H_{72}O_6$)
K + حمض ممدد $\longrightarrow$ L ($C_{34}H_{64}O_3$)
L + $NaBH_4$ $\longrightarrow$ M ($C_{35}H_{66}O_3$)
M + OH^-, حرارة; ثم H^+ $\longrightarrow$ حمض (±) كورينوميكولينيك ($C_{32}H_{62}O_3$)

ما هي بنية حمض كورينوميكولينيك.

8. جرى الحصول على حمض توبركولوستياريك tuberculostearic acid من كبسولة دهنية متصبنة من العصيات السلية tubercle bacillus. وقد برهنت بنيته بالاصطناع التالي.

2–الديكانول + PBr_3 $\longrightarrow$ N ($C_{10}H_{21}Br$)
N + إستر صوديومالونيك ; ثم OH^-, حرارة; ثم H^+; ثم حرارة $\longrightarrow$ O ($C_{12}H_{24}O_2$)
O + $SOCl_2$ $\longrightarrow$ P $\xrightarrow{C_2H_5OH}$ Q ($C_{14}H_{28}O_2$)
Q + $LiAlH_4$ $\longrightarrow$ R ($C_{12}H_{26}O$) $\xrightarrow{PBr_3}$ S ($C_{12}H_{25}Br$)
S + Mg; $CdCl_2$; ثم $C_2H_5OOC(CH_2)_5COCl$ $\longrightarrow$ T ($C_{21}H_{40}O_3$), كيتون
(قارن مع الفقرة 6.18)
T + Zn, HCl $\longrightarrow$ U ($C_{21}H_{42}O_2$)
U + OH^-, حرارة ; ثم H^+ $\longrightarrow$ حمض توكولوسيتاريك ($C_{19}H_{38}O_2$)

ما هي بنية حمض توبركولوستياريك tuberculostearic acid؟

9. تعطي كبسولة العصيات السلية إلى جانب حمض توبركولوستياريك (المسألة السابقة)، حمضاً آخر هو حمض -

C_{27} - فتينويك C_{27}-phthienoic، الذي يؤدي حقنه في الحيوانات إلى إحداث آفة نموذجية للسل. بناء على المعطيات التالية. حدد بنية هذا الحمض.

$$\text{حمض } C_{27}\text{-فتينونيك } (C_{27}H_{52}O_2) + O_3;\ \text{ثم } Zn, H_2O \longrightarrow CH_3COCOOH$$
$$\text{حمض } C_{27}\text{-فتينونيك } + KMnO_4 \longrightarrow \text{حمض } V\ (C_{24}H_{48}O_2)$$
$$\text{إستر ميتيلي } V + 2C_6H_5MgBr;\ \text{ثم } H_2O \longrightarrow W\ (C_{36}H_{58}O)$$
$$W + H^+,\ \text{حرارة} \longrightarrow X\ (C_{36}H_{56})$$
$$X + CrO_3 \longrightarrow (C_6H_5)_2CO + \text{كيتون } Y\ (C_{23}H_{46}O)$$
$$Y + I_2,\ NaOH \longrightarrow CHI_3$$
$$V + Br_2,\ P \longrightarrow Z \xrightarrow{\text{KOH كحولي}} \text{حمض } AA\ (C_{24}H_{46}O_2)$$
$$AA + KMnO_4 \longrightarrow \text{فيما بين أشياء أخرى } ,\ BB\ (C_{20}H_{40}O)$$

لقد وجد أن المركب BB مماثلاً لعينة من $CH_3(CH_2)_{17}COCH_3$.

تحذير: إن $KMnO_4$ كاشف عنيف، وبالتالي، ليس بالضرورة أن تكون كافة التشطرات قد حدثت على الرابطة المزدوجة. قارن عدد ذرات الكربون في AA و BB.

10. استناداً إلى طيف NMR التالي، عين البُنى المحتملة لمماكبات الحمضين الدهنيين CC و DD ذوي الصيغة المجملة $C_{17}H_{35}COOH$.

ـ المماكب CC	ـ المماكب DD
(أ) ثلاثية 3H, δ 0.8	(أ) ثلاثية، 3H, δ 0.8
(ب) عصابة عريضة 30H, δ 1.35	(ب) ثنائية، 3H, δ 1.15
(جـ) ثلاثية، 2H, δ 2.3	(جـ) عصابة عريضة، 28H, δ 1.35
(د) أحادية، 1H, δ 12.0	(د) متعددة، 1H, δ 2.2
	(هـ) أحادية، 1H, δ 12.05

11. تشارك هرمونات أضعاف النضوج Juvenile hormones في التوازن المضعف للفعالية الهرمونية التي تضبط نمو الحشرات. فلدى تطبيقها على نحو صنعي تمنع النضوج وتقدم بذلك مسلكاً عالي الدقة لضبط تعايش تكاثر الحشرة.

لقد تأكدت بنية هرمون إضعاف النضج من العث Hyalophora cecropia بالاصطناع التالي. (عند كل مرحلة نحصل فيها على مماكبات هندسية، تفصل المماكبات، ويُختار منها المماكب المرغوب (Z) أو (E) بناء على طيف NMR).

$$\text{2-البوتانون} + [(CH_3O)_2P(O)CHCOOCH_3]^-Na^+\ (\text{انظر الفقرة } 2.25) \longrightarrow [EE\ (C_9H_{18}O_6PNa)]$$
$$[EE] \longrightarrow (CH_3)_2PO_4^- + FF\ ((Z)\text{-}C_7H_{12}O_2)\ \ (\text{انظر الفقرة } 10.21)$$
$$FF + LiAlH_4 \longrightarrow GG\ (C_6H_{12}O) \xrightarrow{PBr_3} HH\ (C_6H_{11}Br)$$
$$HH + [CH_3CH_2COCHCOOC_2H_5]^-Na^+ \longrightarrow II\ (C_{13}H_{22}O_3)$$
$$II + OH^-,\ \text{حرارة};\ \text{ثم } H^+;\ \text{ثم حرارة} \longrightarrow JJ\ (C_{10}H_{18}O)$$
$$JJ + [(CH_3O)_2P(O)CHCOOCH_3]^-Na^+ \longrightarrow [KK] \longrightarrow LL\ ((E)\text{-}C_{13}H_{22}O_2)$$
$$LL + LiAlH_4 \longrightarrow MM \xrightarrow{PBr_3} NN\ (C_{12}H_{21}Br)$$
$$NN + \text{إستر صوديو أسيتو الأسيتيك} \longrightarrow OO\ (C_{18}H_{30}O_3)$$
$$OO + OH^-,\ \text{حرارة};\ \text{ثم } H^+;\ \text{ثم حرارة} \longrightarrow PP\ (C_{15}H_{26}O)$$
$$PP + [(CH_3O)_2P(O)CHCOOCH_3]^-Na^+ \longrightarrow [QQ] \longrightarrow RR\ ((E)\text{-}C_{18}H_{30}O_2)$$
$$RR + m\text{-}ClC_6H_4CO_2OH \longrightarrow SS\ (\text{راسيمي } C_{18}H_{30}O_3)$$

إن SS هو مزيج من مماكبات موضعية موافقة للهجوم بوساطة حمض فوق البنزويك على مختلف الروابط المزدوجة في RR. وجد من ذلك مماكب واحد (تحوير راسيمي) مماثل في الخواص الفيزيائية والحيوية لهرمون

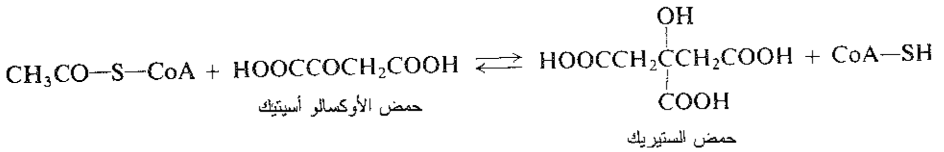
إضعاف النوضج الطبيعي. لقد كان هذا المماكب أحد نتائج التفاعل الذي يحدث على الرابطة المزدوجة التي أدخلت أولاً على الجزيء.

ما هي بنية هرمون عدم النضوج لـ Hyalophora cecropia؟ علل الحقيقة القائلة بأن الاصطناع يعطي تحويراً راسيمياً.

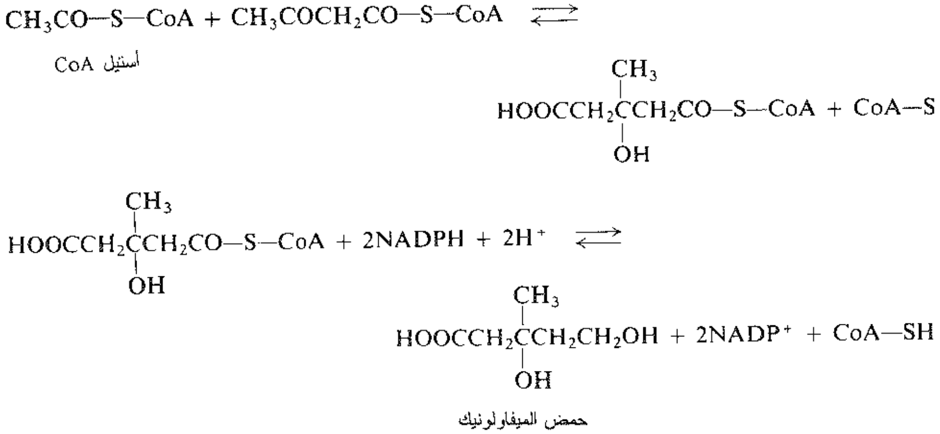
12. تتطلب عمليات تحويل أسيتيل CoA إلى حموض دهنية ثنائي أكسيد الكربون. لكن يلاحظ أنه عندما استعمل ثنائي أكسيد الكربون الموسوم بـ ^{14}C ، لا تظهر أي ذرة كربون موسومة في الحموض الدهنية المتشكلة. كيف تفسر هذه الحقائق.

13. من أجل كل تفاعل مُحفّز أنزيمياً. مبين في المعادلات التالية، تحدث عن الكيمياء العضوية الجوهرية المستخدمة.

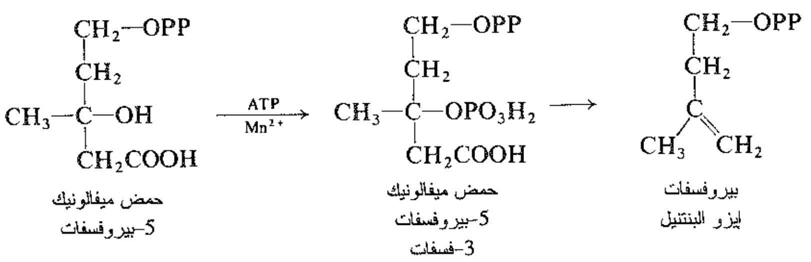
(أ) هكذا يمكن للأسيتيل CoA أن يخترق الغشاء من داخل الميتاكوندريا (حيث يتشكل) إلى السيتوبلازما حيث تُصطنع الحموض الدهنية ويُحول إلى حمض السيتريك.



(ب) يتشكل حمض الميفالونيك Mevalonic acid (طليعة ايزوبنتنيل بيروفسفات) من أسيتيل CoA.



14. يتشكل ايزوبنتنيل بيروفسفات أنزيمياً من بيروفسفات حمض الميفالونيك بتأثير ATP (أدينوزين ثلاثي الفسفات) وبحضور أيون Mn^{2+}.



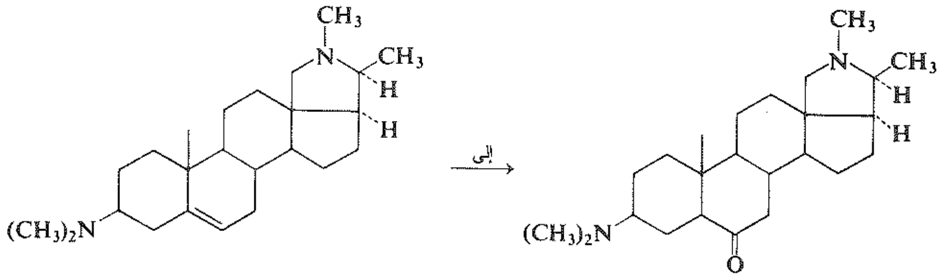
إذ يعتقد بأن وظيفة الـ ATP هي فسفرة حمض ميفالونيك بيروفسفات في الموقع ـ 3.

ماذا يحدث في الخطوة الأخيرة من هذا التحول؟ لماذا يخضع مشتق 3 ـ فسفات لهـذا التفـاعل بسـهولة أكـثر مـن مركب 3 ـ هيدروكسي؟

15. اكتب مخططاً تفاعلياً، مستعملاً أي كواشف عضوية أو غير عضوية تراها ضرورية لإتمام التحول:

(أ) أندروست ـ 9 (11) ـ إن (المسألة 16، التالية) في المشتق المشبع 11 ـ كيتو.

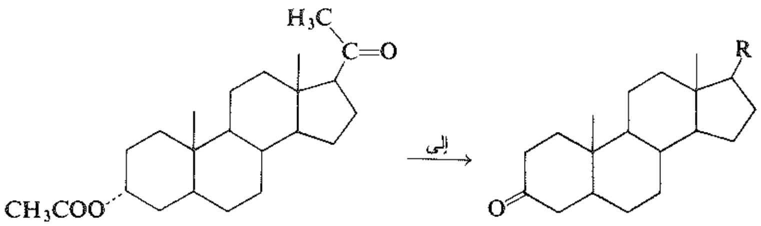
(ب)



3β-ثنائي متيل أمينوكونانين-6-أون

كونسين
(3β-ثنائي متيل أمينوكون-5-إنين)
قلويد

(جـ)



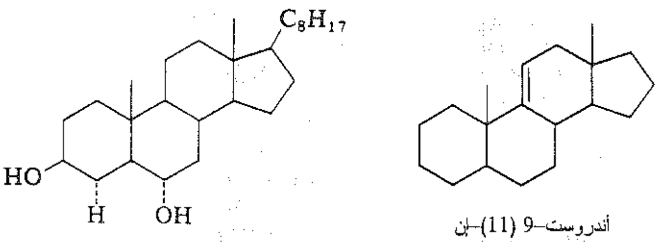
3-كولستانون

5α-بريغنان-3α-أول-20-أون
(إستر أسيتات)

حيث R = $—CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$

16. يتحول الكولسترول إلى كولستان ـ 3β, 6α ـ ديول عن طريق الحلمهة بوساطة بَوْرَرَة هدروجينية ـ أكسدة.

(أ) ما هو المماكب الفراغي الناتج الذي باستطاعته أن يتشكل أيضاً بحلمهة مناضدة -Syn؟ في الواقع، يعطي التفاعل 78% كمردود من الكولستان ـ 3β, 6α ـ ديول. ومقدار ضئيل من مماكبة الفراغي فقط. مـا هـو العامل الـذي تراه مسؤولاً عن هذه الخاصية في الانتقائية الفراغية؟

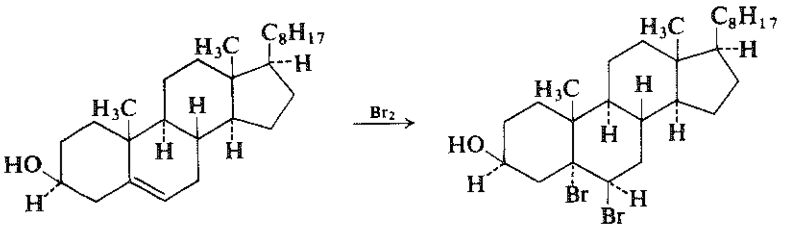


كولستان-3β، 6α-ديول

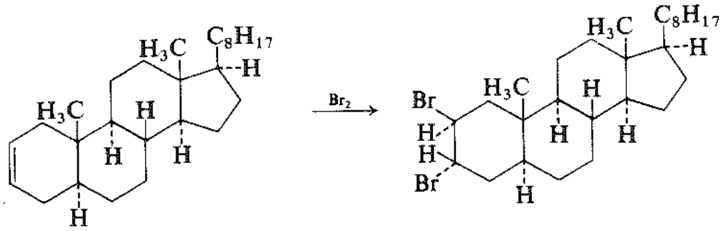
أندروست-9 (11)-ين

(ب) تعطي البَوْرَرَه الهيدروجينية لـ أندروست ـ 9 (11) ـ إن 90 % من مماكب فراغي وحيد. ماذا تتوقع أن يكون هذا المماكب.

17. (أ) ما المماكبان اللامتخايلان اللذان يمكـن أن يتشـكلا مـن جـراء إضافة مضـادة للبروم إلـى الكولسـترول؟ إلى 2-الكولستن؟ (ب) في الواقع، كما نرى، يسيطر منتج واحد بشكل كبير في كل حالة:



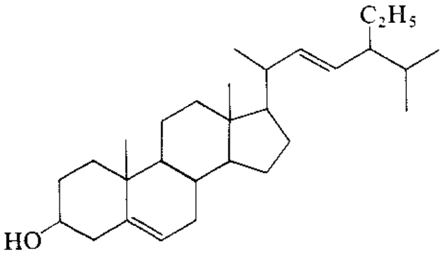
كولسترول — α5، β6–ثنائي برومو–β3–هيدروكسي كولستان
المردود 85%



2–كولستن — β2، α3–ثنائي بروموكولستان
المردود 70%

كيف تُفسر الكيميائية الفراغية الملاحظة؟ (إنها ليست مسألة الاستقرار النسبي للمتماكبات اللامتخايلة). (مساعدة: تأمل بحذر الإمكانيات الكيميائية الفراغية لكل خطوة من الآلية).

18. البروجستيرون هرمون، يفرزه الجسم الأصفر، يسهم في ضبط الحمل. لقد أثبتت بنيته، إلى حد ما، بالإصطناع التالي انطلاقاً من ستيرويد الستيغماستيرول، الذي حُصل عليه من زيت فول الصويا.

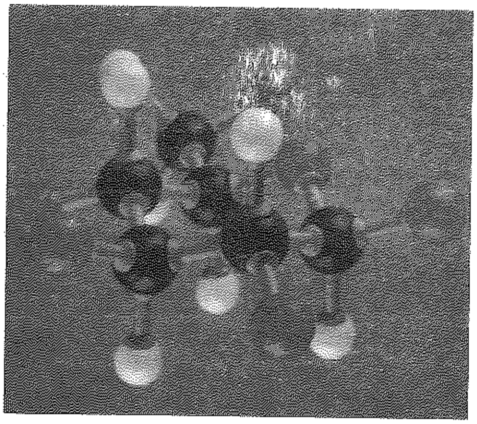


ستيغماستيرول

ستيغماستيرول $(C_{29}H_{48}O) + (CH_3CO)_2O \longrightarrow TT\ (C_{31}H_{50}O_2)$
$TT + Br_2 \longrightarrow UU\ (C_{31}H_{50}O_2Br_2)$
$UU + O_3$; ثم $Ag_2O \longrightarrow VV\ (C_{24}H_{36}O_4Br_2)$
$VV + Zn/CH_3COOH \longrightarrow WW\ (C_{24}H_{36}O_4)$
$WW + C_2H_5OH, H^+ \longrightarrow XX\ (C_{26}H_{40}O_4)$
$XX + C_6H_5MgBr$, ثم $H_2O \longrightarrow YY\ (C_{36}H_{46}O_3)$
$YY +$ حمض، حرارة لطيفة $\longrightarrow ZZ\ (C_{36}H_{44}O_2)$
$ZZ + Br_2$; ثم $CrO_3, H^+ \longrightarrow AAA\ (C_{23}H_{34}O_3Br_2)$
$AAA + Zn/CH_3COOH \longrightarrow BBB\ (C_{23}H_{34}O_3)$
$BBB + H_2O, H^+$, حرارة $\longrightarrow CCC\ (C_{21}H_{32}O_2)$, بريغنينولون
$CCC + Br_2$; ثم $CrO_3, H^+ \longrightarrow DDD\ (C_{21}H_{30}O_2Br_2)$
$DDD + Zn/CH_3COOH \longrightarrow$ بروجيسترون $(C_{21}H_{30}O_2)$

(أ) اكتب الصيغة البنيوية للبروجستيرون والمركبات المتوسطة، TT - DDD.

(ب) يُبدي البروجستيرون امتصاصاً قوياً في فوق البنفسجي القريب: λ_{max} 240 nm ، ε_{max} 17600. بناء على ذلك، ما هي الصيغة البنيوية للبروجستيرون؟



34

الكربوهيدرات I. Carbohydrates I.

السكاريدات الأحادية Monosaccharides

1.34 مدخل

تتحد المركبات البسيطة من ثنائي أكسيد الكربون والماء في أوراق النبات لتشكل السكر (+) -غلوكوز. تعرف هذه العملية بالاصطناع الضوئي Photosynthesis، وهي تتطلب تحفيزاً بوساطة مادة الكلوروفيل chlorophyll ذات اللون الأخضر، وتحتاج الطاقة على شكل ضوء. بعدها يمكن لآلاف من جزيئات (+)-غلوكوز أن تتحد لتشكل جزيئات من السيلولوز Cellulose أكثر ضخامة، التي تُكوّن الأجزاء الهيكلية الدعامية في النبات.

تستطيع جزيئات (+)-غلوكوز أن تتحد أيضاً بطريق مختلف إلى حد ما لتشكل جزيئات ضخمة من النشاء starch. الذي يختزن فيما بعد في البذور ليُستخدم غذاء لنمو النبات الجديد.

وحينما يؤكل النشاء من قبل الحيوان ـ أيضاً السيلولوز كما هو الحال لدى بعض الحيوانات ـ تتحلل جزيئاته متكسرة إلى وحدات (+)-غلوكوز الأصلية. وتنقل هذه الوحدات بمجرى الدم إلى الكبد ليعاد اتحادها هناك مُشكلة الغليكوجين glycogen، أو النشاء الحيواني: وعندما تشتد الحاجة إلى الغلوكوز، يمكن للغليكوجين أن يتحلل مرة أخرى إلى (+)-غلوكوز. ينقل (+)-غلوكوز بمجرى الدم إلى الأنسجة حيث يؤكسد بالنهاية إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء مع تحرير للطاقة التي هي في الأصل مأخوذة من أشعة الشمس. يتحول بعض من جزيئات (+) غلوكوز إلى دهون؛ والبعض منها يتفاعل مع مركبات تحتوي على النتروجين مُكوناً الحموض الأمينية التي بدورها تتحد مشكلة البروتينات التي تؤلف جزءاً ضخماً من جسم الحيوان.

ينتمي (+)-غلوكوز، والسيلولوز والنشاء. والغليكوجين كلها إلى صف المركبات العضوية المعروفة بالكربوهيدرات. وتعد الكربوهيدات مصدراً أساسياً لمعظم أغذيتنا: فنحن نأكل الحبوب المحتوية على النشاء، أو نعلف بها الحيوانات لتحولها إلى لحم ودهن نأكله فيما بعد نحن نكسي أنفسنا بالسيلولوز بشكل ملابس قطنية وكتانية، وخيوط الرايون وأسيتات السيلولوز. ونبني البيوت ونصنع الأثاث من السيلولوز باستخدامه على شكل خشب.

فالكربوهيدرات بكل بساطة تزودنا. بضروريات الحياة: الغذاء والملبس والمأوى.

علاوة على الضروريات الأساسية، تعتمد حضارتنا الحالية إلى درجة مدهشة على السيلولوز، وبصورة خاصة كورق: فالكتب والصحف التي نقرأها، والرسائل التي نكتبها والفواتير التي ندفعها والأوراق النقدية. والشيكات التي ندفع بها، رخص الزواج ورخص القيادة، وشهادات الميلاد، وصكوك الرهن؛ الورق بهيئة أكياس وعلب ورقائق ولفائف.

تعد دراسة الكربوهيدرات واحدة من الحقول الأكثر إثارة في الكيمياء العضوية. فهي تمتد من مسألة بالغة التعقيد لفهم عملية الاصطناع الضوئي إلى مسألة على درجة مساوية لها في الصعوبة في حل لغز الخطوات المتشابكة والمحفزة أنزيمياً لإعادة تحول (+)- غلوكوز إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء. وهناك بين هاتين المسألتين الكيميائيتين يقع الكثير من المسائل التقليدية أمام الكيميائي العضوي: تعيين بنية وخواص الكربوهيدرات، ودراسة تحولاتها إلى مركبات عضوية أخرى.

سنتعلم في هذا الكتاب شيئاً عن الخواص الكيميائية الأساسية للكربوهيدرات لتكون هذه المعلومات ركيزة لأي دراسة مستقبلية لهذه المركبات.

2.34 تعريف وتصنيف Definition and classification

الكربوهيدرات هي ألدهيدات متعددة الهيدروكسيل أو كيتونات متعددة الهيدروكسيل أو هي مركبات تعطي الألدهيدات والكيتونات لدى حلمهتها.

تدعى الكربوهيدرات التي لا يمكن حلمهتها إلى مركبات أبسط السكاريدات الأحادية monosaccharide. وتدعى الكربوهيدرات التي يمكن حلمهتها إلى جزيئين من السكاريد الأحادي بالسكاريدات الثنائية disaccharide. في حين تدعى الكربوهيدات التي يمكن حلمهتها إلى عدة جزيئات من السكاريد الأحادي بـ السكاريدات المتعددة polysaccharide.

يمكن للسكاريدات الأحادية بدورها أن تُصنَّف أيضاً. فإذا هي تضمنت زمرة ألدهيد عُرفت باسم ألدوز aldose: وإذا تضمنت زمرة كيتون عُرفت باسم كيتوز Ketose وحسب عدد ذرات الكربون التي يحتويها أحادي السكاريد فإنها تدعى تريوز triose وتتروز tetrose وبنتوز pentose وهكسوز hexose. وهكذا فمثلاً الألدوهكسوز aldohexose هو أحادي سكاريد يتألف من ست ذرات من الكربون يحتوي على زمرة ألدهيدية، والكيتوبنتوز ketopentose هو أحادي سكاريد يتألف من خمس ذرات من الكربون ويحتوي على زمرة كيتونية. إن معظم السكاريدات الأحادية التي توجد في الطبيعة هي بنتوزات أو هكسوزات.

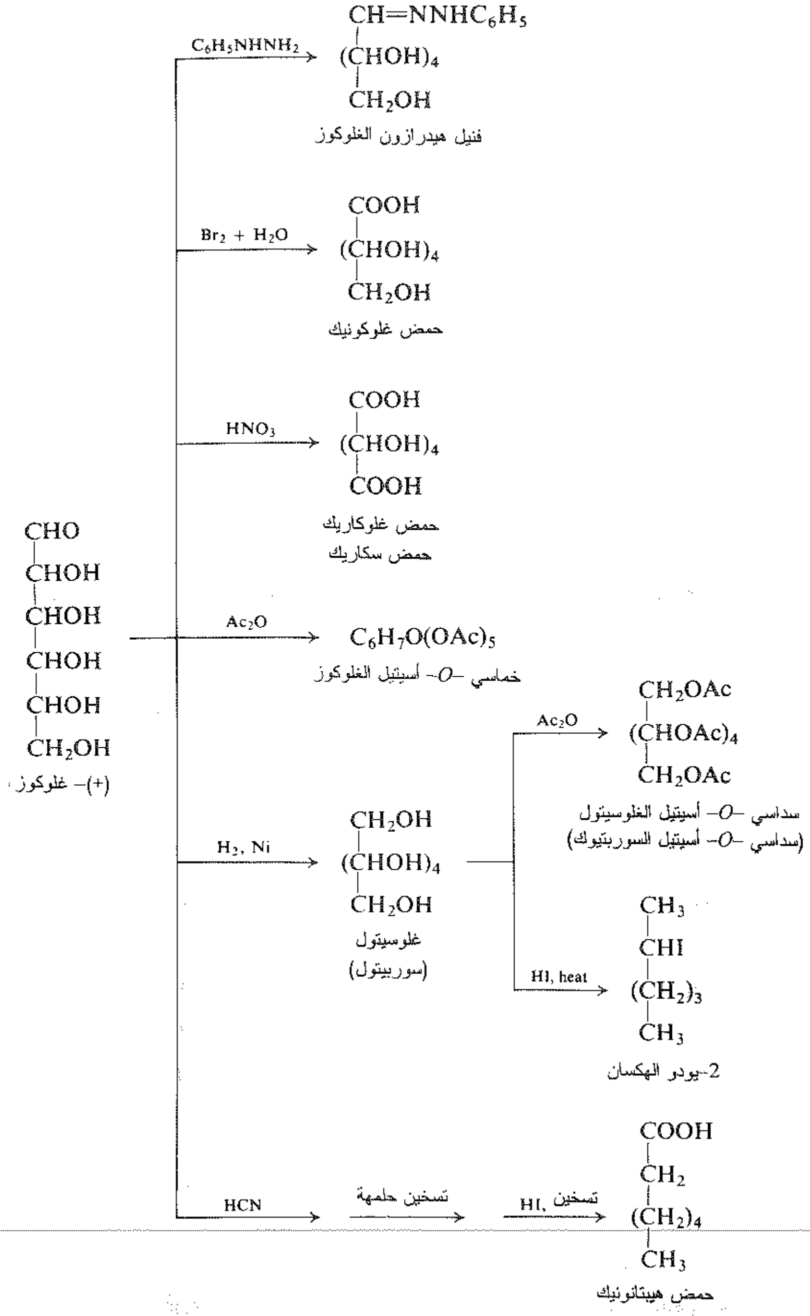
تعرف الكربوهيدرات التي تُرجع كاشف فهلنغ Fehling (أو بنديكيت Benedict's) أو تولانز Tollens السكاكر المرجعة reducing sugars. وتعد كافة السكاريدات الأحادية. سواء كانت ألدوزية أم كيتوزية سكاكر مُرجعة. ومعظم السكاريدات الثنائية هي سكاكر مُرجِعة؛ ويبقى السكاروز (سكر المائدة الشائع) استثناءاً بارزاً، نظراً لكونه سكر غير مُرجع.

3.34 (+)-الغلوكوز: ألدوهكسوز (+)-Glucose: an aldohexose

يعد (+)-الغلوكوز إلى حد بعيد. السكاريد الأحادي الأكثر وفرة في الطبيعة لكونه الوحدة البنائية التي تتألف منها النشاء والسيلولوز والغليكوجين. ولدوره الخاص في العمليات الحيوية - وربما توجد وحدات من (+)-الغلوكوز في

الطبيعية أكثر من أي مجموعة عضوية أخرى - إنه إلى حد ما السكاريد الأحادي الأكثر أهمية.

إن معظم ما نحتاج معرفته عن السكاريدات الأحادية نستطيع اكتشافه بدقة من دراسة مركب واحد منها، وفي الواقع، من دراسة دقيقة لجانب واحد: هو البنية، وكيف توصلنا إليها. فلدى دراستنا لبنية (+) غلوكوز، سندرس في ذات الوقت خواصه، بعد ذلك، وبناءً على هذه الخواص تُستنتج البنية. إن (+) غلوكوز هو سكاريد أحادي نموذجي، لذا لدى دراسة بنيته وخواصه سنتعرف على بنية وخواص الأفراد الآخرين من هذه الطائفة.



الشكل 1.34 : (+)-غلوكوز نموذج عن الألدوهكسوز

يملك (+)–الغلوكوز الصيغة الجزيئية $C_6H_{12}O_6$، هذا ما أظهره التحليل العنصري وتحديد الكتلة الجزيئية. يبين الشكل 1.34 دليلاً آخر حول بنية الغلوكوز: يتوافق هذا الدليل مع الحقيقة القائلة أن (+)–غلوكوز يتكون من ست ذرات كربون وله سلسلة مستقيمة، وهو ألدهيد خماسي هيدروكسي وهذا يعني أن (+)–غلوكوز هو ألدوهكسوز. لكن ذلك ليس إلا البداية فقط.

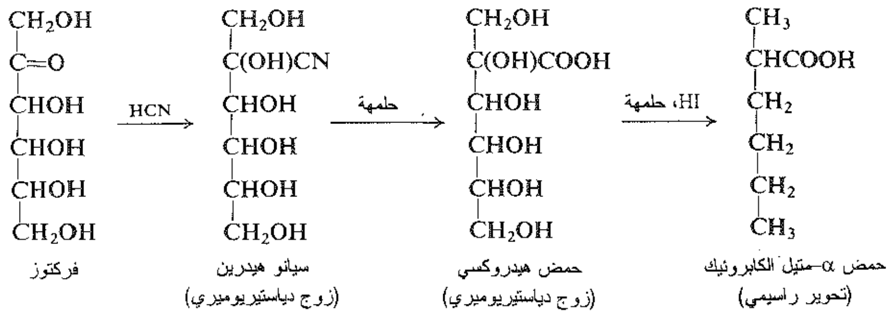
فهنالك كما سنرى لاحقاً، 16 ألدوهكسوز ممكناً وجميعها، مماكبات فراغية بعضها لبعض ونحن نريد أن نعرف أي منها هو (+)–غلوكوز. فيما عدا ذلك هناك حقيقة هي أن (+)–غلوكوز يوجد بشكلين ألفا alpha وبيتا beta مشيراً إلى حد بعيد إلى الإمكانيات الكيميائية الفراغية التي لا تتوافق مع الصورة البسيطة للألدهيد خماسي الهيدروكسي. وأخيراً علينا أن نُسلّط الضوء على التهايؤ الغالب الذي يوجد فيه المركب. كل ذلك هو بنية (+)–غلوكوز، وعندما نصل إليها، سنرى المزايا التي تجعله جزيئاً ذا خصوصية عالية.

مسألة 1.34 بفرض أنك بدأت تعرف الصيغة الجزيئية لـ (+)–غلوكوز فقط. وقد أنجزت كل من التفاعلات الواردة في الشكل 1.34، ودرست كل من المنتجات التي حصلت عليها: وحددت المنتج بالنسبة للطائفة: حددت كتلته الجزيئية، وإن أمكن مكافئه التعديلي. وبالمقارنة مع عينات معيارية تمكنت من مطابقة 2–يودو الهكسان وحمض الهبتانويك.
(أ) تحدث عن ما تلاحظه في الوقع من أجل كل منتج. (ب) خُذ كل دليل بدوره، وبين ما يكشفه فيما يتعلق ببنية (+)–الغلوكوز.

4.34 (–)–الفركتوز: 2–كيتوهكسوز (–)–Fructose: a 2– ketohexose

يصادف (–)–الفركتوز وهو الكيتوز الأكثر أهمية، كثيراً في الفواكه. متحداً مع الغلوكوز في ثنائي السكاريد المدعى السكاروز Sucrose (سكر المائدة الشائع).

يؤكد التسلسل التالي من التفاعلات أن (–) الفركتوز هو كيتوناً أكثر منه ألدهيداً، كما وتظهر موضع الزمرة الكيتونية في السلسلة:

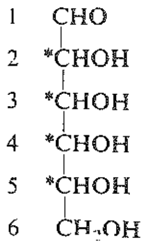


وبذلك يكون الفركتوز 2 ـ كيتوهكسوز.

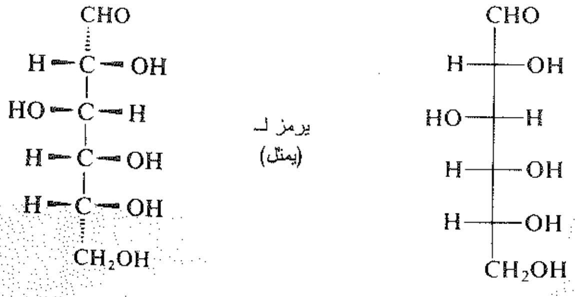
5.34 المماكبات الفراغية لـ (+)–غلوكوز. تسمية المشتقات الألدوزية.

Stereoisomers of (+)–glucose. Nomenclature of aldose derivatives

إذا تفحصنا الصيغة البنيوية التي رسمناها للغلوكوز، نرى أنها تتضمن أربعة مراكز كيرالية (مشاراً إليها بنجمة):



تُمثل عادة كل من المماكبات الممكنة بصيغة تصالبية كما في I مثلاً. يُعرف عادة في مثل هذا النوع من الصيغ أن الخطوط الأفقية تمثل الروابط المتجهة نحونا خارجة من مستوي الورقة، وتمثل الخطوط العمودية الروابط المبتعدة عنا والواقعة خلف مستوي الورقة. (أنظر الشكل 2.34).



I

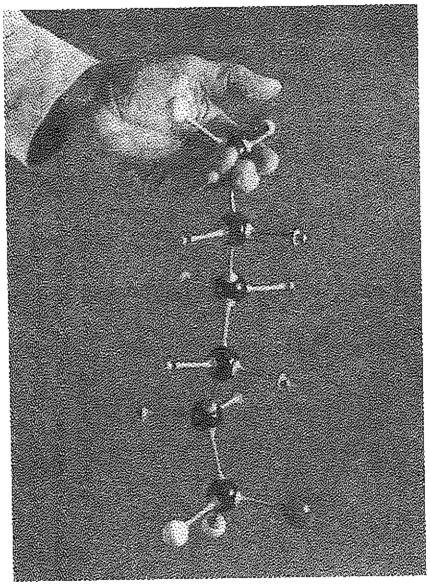
يؤدي تباين طرفي جزيء ألدوهكسوز إلى الحؤل دون وجود مركبات ميزو meso (الفقرة 18.4)، لهذا السبب نتوقع أن يكون هناك 2^4 أو 16 مماكباً فراغياً ـ ثمانية أشفاع من المتخايلات enantiomers.

يعرف الآن كل الـ 16 مماكب من المماكبات الفراغية الممكنة، وذلك إما عن طريق الاصطناع في المختبر أو بالعزل من المصادر الطبيعية: وقد وجد ثلاثة منها فقط ـ (+)- غلوكوز، و(+)- مانّوز،و (+) ـ غالاكتوز ـ متوافرة بكثرة.

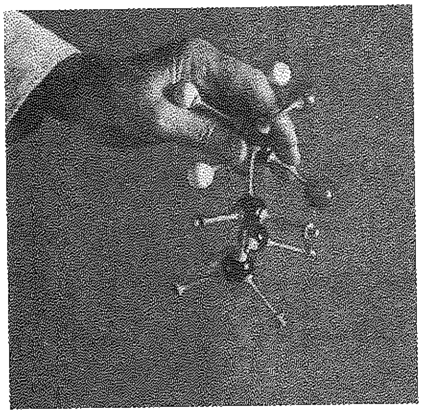
مسألة 2.34 ارسم الصيغة التصالبية لمتخايل واحد لكل من الاشفاع الثمانية. واضعاً CHO- في الأعلى، وCH_2OH- في الأسفل، وOH- على يمين المركز الكيرالي الأدنى (C-5).

من المماكبات الـ 16 هذه، هناك مماكب واحد فقط هو (+)- غلوكوز الذي وصفناه بالسكاريد الأحادي الأكثر وفرة. والمماكب الثاني هو (−) -غلوكوز، المتخايل للمركب المتشكل طبيعياً. أما المماكبات الـ 14 الأخرى فهي جميعها مماكبات لامتخالية لـ (+)- غلوكوز، وقد أعطيت أسماءاً مُشتقة من خواصها فمثلاً، مانّوز، غالاكتوز، غولوز،...الخ. كما يمكننا أن نتوقع أن تخضع هذه الألدوهكسوزات لجملة التفاعلات ذاتها التي صادفناها في الغلوكوز. إضافة لذلك فهي تخضع لتلك التفاعلات مثل المماكبات اللامتخايلة بسرعات مختلفة معطية مركبات مميزة ومختلفة، بصورة أساسية بنفس الآلية الكيميائية.

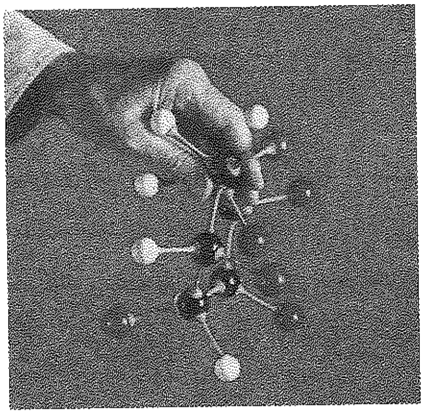
عموماً تعطى المنتجات التي حُصل عليها من الألدوهسكوزات الأخرى أسماءً مماثلة لأسماء المنتجات التي حصلنا عليها من الغلوكوز. هذا المبدأ معروض في الجدول 1.34 من أجل الألدوهكسوز (+)- مانّوز، الذي يتشكل بصورة طبيعية في عدد من النباتات (الاسم مشتق من الكلمة التوراتية المن manna).



(أ)



(ب)



(جـ)

الشكل 2.34 مدلول الصيغ التصالبية للكربوهيدرات.

يمكن للنماذج الجزيئية فقط أن يبين لنا ما هو في الواقـع المعنـى المقصـود بصيغ مثـل I. مـن الصعب إنشـاء النمـوذج الصحيح لواحد من هذه المماكبـات الفراغيـة مـا لـم نتبـع قواعد محددة، التـي أول مـن عرضهـا بوضـوح هـو كيميـائي الكربوهيدرات الكبير إميل فيشر:

(1) ركب سلسلة من ذرات الكربون مع زمرة CHO– في أحد طرفيها. وزمرة CH_2OH– في طرفها الآخر.

(2) إمسك زمرة CHO– في إحدى يديك (أ) واترك بقية السلسلة تتدلى إلى الأسفل.

(3) خذ الـ CH_2OH– من الطرف السفلي في يدك الأخرى وارفعها خلف السلسلة إلى أن تمس زمرة CHO–.

(4) الآن يمكنك القبض على كلا الطرفين بثبات بيد واحدة. (ب) وستشكل بقية السلسلة حلقة صلبة بارزة باتجـاهك إلـى حد ما. (هذا هو هدف كامل العملية حتى هذه النقطة: إضفاء الصلابة على السلسلة المرنة بطريقة مختلفة) لديك في هذا الإجراء CHO– فوق CH_2OH– كما في الصيغة I، وكلا هاتين الزمرتين متجهة بعيداً عنك.

(5) أخيراً، وأنت ما زلت تمسك بالحلقة كما هو مشروح فـي الأعلى، انظر لكل ذرة كربـون بدورهـا واربط بهـا OH– أو H– لليمين أو لليسار تماماً كما تبدو في الصيغة المتصالبة (جـ). وستكون هـذه الزمـر موجهـة باتجـاهك فـي كـل حالة.

الجدول 1.34 أسماء مشتقات الألدوز

نموذج من المركب	اسم النموذج	أمثلة لأسماء نوعية	
سكاريد أحادي $HOCH_2(CHOH)_nCHO$	ألدوز	غلوكوز	مانّوز
حمض أحادي الكربوكسيليك $HOCH_2(CHOH)_nCOOH$	حمض ألدونيك	حمض غلوكونيك	حمض مانّونيك
حمض ثنائي الكربوكسيليك $HOOC\ (CHOH)_nCOOH$	حمض ألداريك	حمض غلوكاريك	حض مانّاريك
كحول متعدد الهيدروكسي $HOCH_2(CHOH)_nCH_2OH$	ألديتول	غلوسيتول	مانّيتول
حمض ألدهيدي $HOOC\ (CHOH)_nCHO$	حمض أورونيك	حمض غلوكورونيك	حمض مانّورونيك

وهكذا، استطاعت الصيغ البنيوية التي رسمناها لتمثل (+)- غلوكوز إلى حد بعيد أن تمثل بالفعل أي من الـ 16 ألدوهكسوز. وفقط عندما حددنا التشكيل حول كل مركز من المراكز الكيرالية حصلنا على الصيغة البنيوية التي توافق فقط الـ (+)- غلوكوز ذاته. وقبل أن نستطيع مناقشة الطريق الرائع الذي استنبط من خلاله تشكيل (+)- غلوكوز علينا أولاً أن نتعلم قليلاً عن كيمياء السكاريدات الأحادية.

مسألة 3.34 (أ) ما هو عدد المراكز الكيرالية الموجودة في (-)- فركتوز؟ (ب) كم مماكباً فراغياً يمكن أن يوجد في 2 - كيتوهكسوزات؟ (جـ) ارسم الصيغة المتصالبة لمتخايل واحد من كل شفع واضعاً C = O بالقرب من القمة العلوية. وOH- على اليمين أخفض مركز كيرالي (C-5).

6.34 الأكسدة. تأثير القلوي Oxidation. Effect of alkali

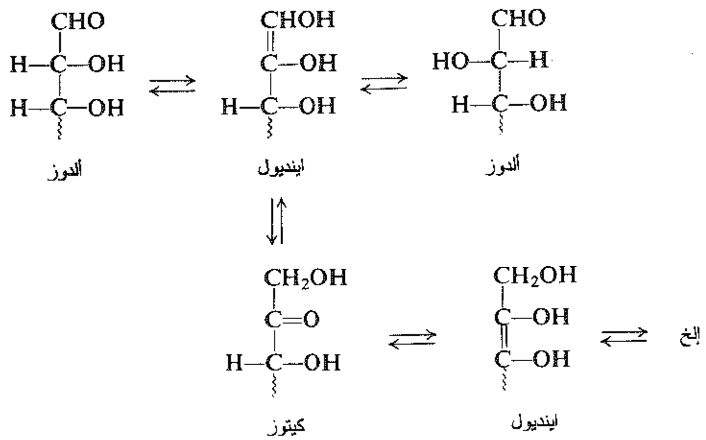
تتأكسد الألدوزات بأربع طرائق مهمة: (أ) بوساطة كاشف فهلنغ أو كاشف تولانز، (ب) بوساطة ماء البروم: (جـ) بوساطة حمض النتريك؛ و(د) بوساطة حمض فوق اليوديك، HIO_4.

تُرجع الألدوزات كاشف تولانز، كما هو متوقع أن تفعل الألدهيدات، وتُرجع أيضاً محلول فهلنغ، المحلول القلوي لإيون النحاس المتعقد مع أيون الطرطرات (أو محلول بنديكيت الذي يكون فيه أيون النحاس متعقداً مع أيون السيترات)؛ ويختفي اللون الأزرق القاتم، ويترسب أكسيد النحاسي الأحمر. على أي حال، إن هذه التفاعلات أقل نفعاً مما يمكن توقعه في البداية.

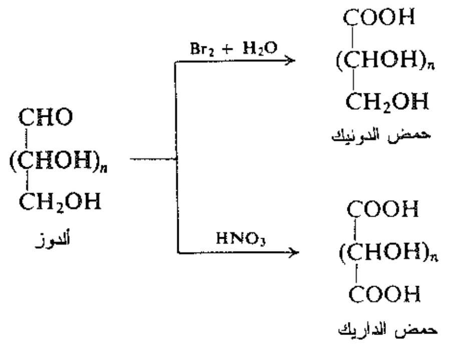
أولاً، لا يمكن استخدام هذه التفاعلات لتمييز الألدوزات عن الكيتوزات. فالكيتوزات أيضاً، تُرجع كاشفي فهلنغ وتولانز؛ وهذا هو السلوك المميز للكيتونات α- هيدروكسي.

ثانياً، لا يكن استخدام الأكسدة بوساطة كاشف فهلنغ أو تولانز لتحضير حموض ألدونيك (حموض أحادية الكربوكسيليك) من الألدوزات. إذ أن كِلا كاشفي فهلنغ وتولانز هما كاشفان قلويان وتؤدي معالجة السكاريدات بالقلوي إلى إحداث تماكب شديد وقد تفكك السلسلة. يمارس القلوي هذا التأثير على الأقل جزئياً، عن طريق إحداث

توازن بين السكاريد الأحادي وبنية الإينديول enediol structure.



يؤكسد ماء البروم الألدوزات، ولا يؤكسد الكيتوزات؛ وهو بوصفه كاشفاً حمضياً لا يُحدث تماكباً للجزيء. فهو لذلك يمكن أن يستعمل لتمييز الألدوز عن الكيتوز، وهو الكاشف المختار لاصطناع حمض ألدونيك (حمض أحادي الكربوكسيليك) من الألدوز.



تؤدي معالجة الألدوز بكاشف أكسدة أكثر عنفاً مثل حمض النتريك إلى أكسدة ليس فقط زمرة الـ CHO- وإنما أيضاً زمرة CH_2OH-. وتقود إلى تشكيل حمض ألداريك aldaric acid (حمض ثنائي الكربوكسيليك).

تخضع الكربوهيدرات كغيرها من المركبات المحتوية على زمرتين أو أكثر من OH- أو C=O واقعتين على ذرتي كربون متجاورتين إلى التشطر التأكسدي بوساطة حمض فوق اليوديك HIO_4 (الفقرة 22.18). قدَّم هذا التفاعل مالابرادي L.Malaprade (من جامعة نانسي. فرنسا) في العام 1928. وهو يُعد أكثر الوسائل نفعاً في الأبحاث الحديثة على بنية الكربوهيدات.

مسألة 4.34 تعطي معالجة (+)- غلوكوز بـ IHO_4 نتائج تؤكد بنيته الألدوهكسوزية. ما هي المنتجات المتشكلة، وكم جزيئاً يستهلك من HIO_4؟

مسألة 5.34 عين كل من مشتقات الغلوكوز التالية:

$$A + 4\,HIO_4 \rightarrow 3\,HCOOH + HCHO + OHC\text{–}COOH$$

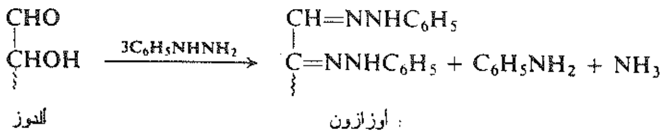
$$B + 5\,HIO_4 \rightarrow 4\,HCOOH + 2\,HCHO$$

$$C + 3\,HIO_4 \rightarrow 2\,HCOOH + 2\,OHC\text{–}COOH$$

$$D + 4\,HIO_4 \rightarrow 4\,HCOOH + OHC\text{–}COOH$$

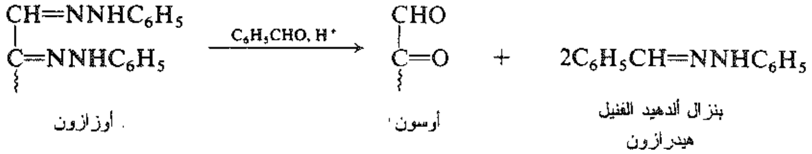
7.34 تشكيل الأوزازون. الصنوان Osazone formation. Epimers

تتفاعل الألدوزات مثل الألدهيدات مع الفنيل هيدرازين مُشكلة فنيل هيدرازونات. وإذا ما استعملت زيادة من الفنيل هيدرازين، فإن التفاعل يواصل تقدمه معطياً منتجات تُعرف باسم الأوزازونات Osazones، تحتوي على باقيتين من الفنيل هيدرازين في الجزيء الواحد؛ في حين يتحول الجزيء الثالث من الكاشف إلى الأنيلين والأمونيا. (أما كيف تأكسدت زمرة OH– فليس واضحاً تماماً).



إن تشكيل الأوزازون ليس وقفاً على الكربوهيدرات. وإنما هو بصورة عامة نموذجياً لـ α– هيدروكسي الألدهيدات وα– هيدروكسي الكيتونات (مثل، البنزوئين $C_6H_5CHOHCOC_6H_5$).

وتؤدي عملية نزع زمر الفنيل هيدرازين إلى تشكل مركبات ثنائية الكربونيل تُعرف باسم أوسونات osones مثل:



مسألة 6.34 تُرجع الألدهيدات بسهولة أكثر من الكيتونات. بناء على ذلك، ما هو المنتج الذي تتوقعه من تفاعل إرجاع الغلوكوزون بوساطة الزنك وحمض الأسيتيك؟ واكتب سلسلة مختصرة من التفاعلات التي بوساطتها يمكن للألدوز أن يتحول إلى 2 ـ كيتوز.

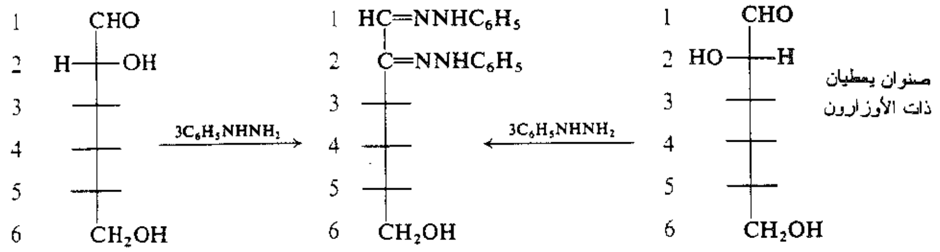
اكتشف بيتر غريس Peter Griess في ا لعام 1858 أملاح الديازونيوم. (خلال وقت كان يستقطعه من عمله في مصنع انكليزي للجعة).

وفي العام 1875 وجد اميل فيشر (في جامعة ميونيخ) أن إرجاع كلوريد بنزين الديازونيوم بثنائي أكسيد الكبريت يعطي فنيل هيدرازين. وبعد مضي تسع سنوات أي في العام 1884 كتب فيشر أن الفنيل هيدرازين الذي اكتشفه يمكن أن يكون وسيلة ممتازة في دراسة الكربوهيدرات.

يعد ميل الكربوهيدرات إلى تشكيل الأشربة اللزجة إحدى الصعوبات التي تظهر عند العمل بها، إن ذلك مفيد من أجل إسالتها على الفطائر المحلاة لدى تناول طعام الفطور لكنه يصّعِب العمل بها في المختبر. تحوّل المعالجة بالفنيل هيدرازين الكربوهيدرات إلى أوزازونات صلبة تعزل بسهولة وتُنقى. ويمكن تمييزها اعتماداً على خاصية أشكالها البلورية.

لقد وجد فيشر ان تشكل الأوزازون مفيد ليس فقط في تمييز الكربوهيدرات، ولكن أيضاً ــ وهذه كانت الأكثر

أهمية - في تحديد تشكيلاتها. فمثلاً، يعطي المماكبان اللامتخايلان، للألدوهكسوزات (+)- غلوكوز و(+)- مانّوز نفس الأوزازون. يخرّب تشكل الاوزازون التشكيل الفراغي حول C-2 للألدوز، ولكن لا يؤثر في التشكيل لبقية الجزيء. وهو لذلك يختلف (+)- غلوكوز و(+)- مانّوز في التشكيل حول C-2، ولهما ذات التشكيل حول C-3 وC-4 وC-5. وباستطاعتنا أن نرى أنه متى عُرف التشكيل الفراغي لأحد هذه المركبات فإن التشكيل الفراغي للآخر يُعرف مباشرة من علاقة الاوزازون هذه .



يدعى الزوجان من الألدوزات المتماكبة اللامتخايلة التي تختلف فقط بالتشكيل الفراغي حول C-2 الصنوان epimers. وهناك وسيلة وحيدة التي يمكن فيها معرفة أن زوجين من الألدوزات هما صنوان هي طريقة تشكيل الأوزازون ذاته.

مسألة 7.34 نحصل لدى معالجة الكيتوهسكوز (-) - فركتوز بالفنيل هيدرازين، على أوزازون مماثل للأوزازون المُحضر إما من (+)- غلوكوز أو من (+)- مانّوز. كيف يرتبط التشكيل لـ (-)-فركتوز مع (+)-غلوكوز و(+)-مانّوز؟

8.34 إطالة السلسلة الكربونية للألدوزات. اصطناع كيلياني - فيشر

Lengthening the carbon chain of aldoses.The Kiliani – Fischer synthesis

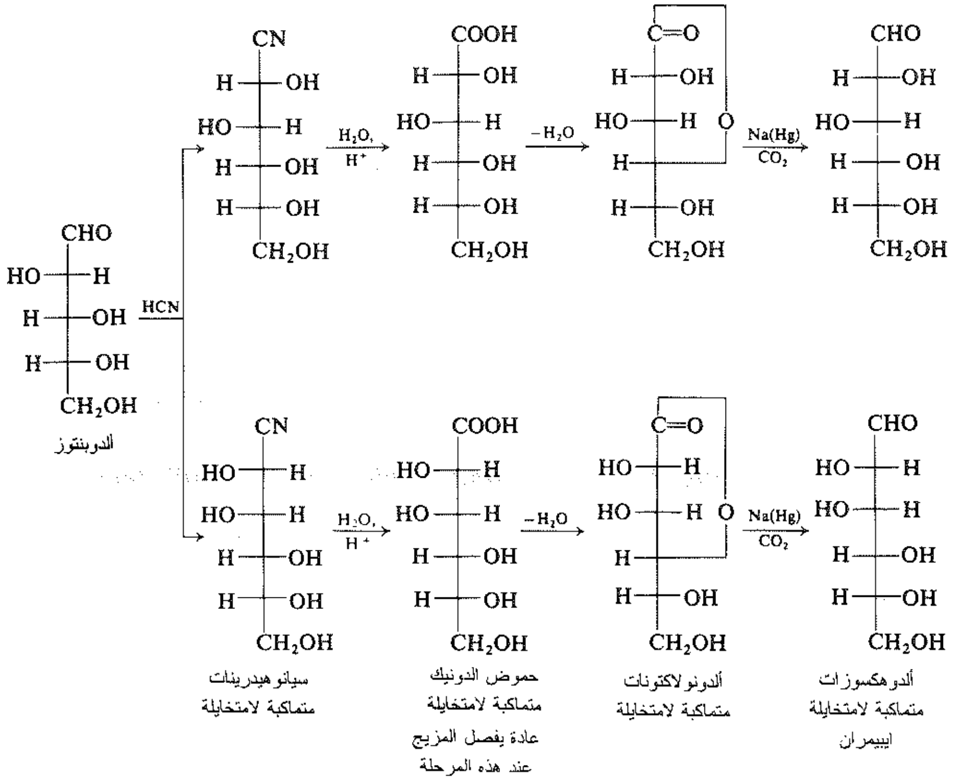
في الفقرات التالية سوف نبحث في بعض السبل التي بوساطتها يمكن للألدوز أن يتحول إلى ألدوز آخر مختلف. يمكن لهذه التحولات أن تستعمل ليس فقط لإصطناع كربوهيدرات جديدة، وإنما أيضاً، كما سنرى لمساعدتنا في تحديد تشكيلاتها.

أولاً، دعنا نفتش عن طريقة لتحويل الألدوز إلى ألدوز آخر يحتوي على ذرة كربون واحدة أكثر منه، أي أن نفتش عن طريقة لإطالة السلسلة الكربونية. ففي 1886 أظهر هاينريش كيلياني Heinrich Kiliani (في المدرسة التقنية العليا في ميونيخ) أنه يمكن للألدوز أن يتحول إلى حمضي ألدونيك أعلى بذرة كربون واحدة لدى إضافة HCN وحلمهة السيانوهيدرين الناتج. وفي عام 1890 أعلن فيشر أن عملية إرجاع حمض الألدونيك (بشكله اللاكتوني، الفقرة 15.20) يمكن أن تُضبط لإعطاء الألدوز الموافق. نعرض في الشكل 3.34 كامل اصطناع كيلياني - فيشر لتحويل الألدوبنتوز إلى اثنين من الألدوهكسوزات.

تولّد عملية إضافة السيانيد إلى الألدوبنتوز مركزاً كيرالياً جديداً، يؤدي إلى تشكيلين ممكنين. ونتيجة لذلك نحصل على مماكبين لامتخايلين من السيانوهيدرين يُعطيان حمضين كربوكسيليين متماكبين لامتخايلين (حموض ألدونيك) وأخيراً ألدوزات متماكبة لامتخايلة.

إن الحالة هنا مشابهة تماماً لتلك الواردة في الفقرة 26.4. ونستطيع باستخدام النماذج، أن نلاحظ أن التشكيل الخاص الذي حصلنا عليه هنا يعتمد على الجانب من زمرة الكربونيل الذي تعرض للهجوم من أيون السيانيد. ونظراً لأن الألدهيد هو الآن كيرالي لذا يحتمل أن يكون الهجوم على جانبية غير متكافئ. وبذلك فإن كلا المنتجين المتماكبين اللامتخايلين قد يتشكلا بكميات غير متساوية.

وبما أن حمض الألدونيك يحتوي على ست ذرات كربون ويحتوي على زمر OH– في المواقع γ– وδ– فإننا نتوقع أن يشكل لاكتوناً في الشروط الحمضية (الفقرة 15.20). وعموماً، يحدث ذلك لأن γ– اللاكتون المنتج الأكثر استقراراً. إنه اللاكتون الذي يُرجع فعلياً مُشكلاً ألدوزاً في الخطوة الأخيرة من اصطناع كيلاني ـ فيشر.



الشكل 3.34 مثال عن اصطناع كيلياني ـ فيشر

يختلف الزوجان الألدوزيان اللذان حصلنا عليهما من السلسلة التفاعلية، بالتشكيل الفراغي حول C-2 فقط، لذا فهما صنوان يمكن أن يُعرف الزوجان من الألدوزات على أنهما صنوان ليس فقط من تحولها إلى ذات الأوزازون (الفقرة 7.34)، وإنما أيضاً بتشكلهما في نفس الاصطناع لـ «كيلياني ـ فيشر».

وكغيرها من المماكبات اللامتخايلة يختلف الصنوان في الخواص الفيزيائية ولذلك فهما قابلان للفصل. على أية حال، ونظراً لصعوبة تنقية الكربوهيدرات فإنه من الملائم عادة أن ينجز فصل المنتجات المتماكبة اللامتخايلة في المرحلة الحمضية حيث تتشكل الأملاح المتبلورة بسهولة، لذا يمكن أن يُرجع لاكتون وحيد نقي إلى ألدوز وحيد نقي.

مسألة 8.34 استعمل فيشر ملغمة الصوديوم وحمض بمثابة عميل إرجاع. واليوم تُرجع اللاكتونات إلى ألدوزات بإضافة $NaBH_4$ لمحلول اللاكتون المائي. على أي حال. إذا أضيف اللاكتون لـ $NaBH_4$ فإننا سنحصل على منتج آخر غير الألدوز. ماذا تتوقع أن يكون هذا المنتج الآخر؟ لماذا يكون ترتيب مزج الكواشف مهماً في نتيجة التفاعل؟

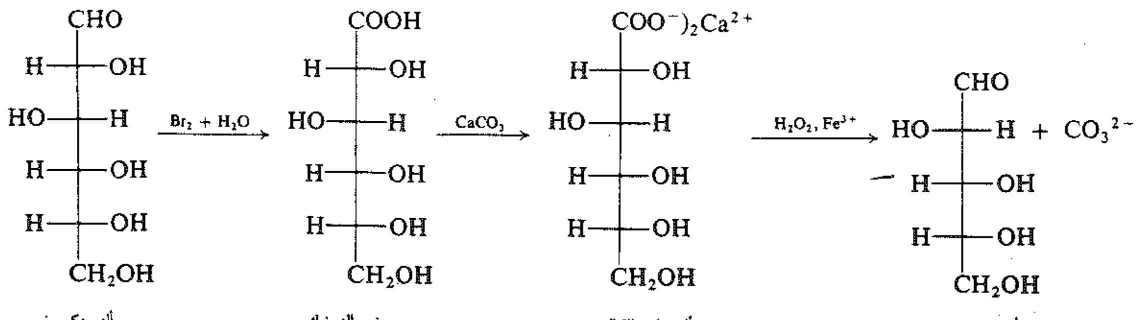
مسألة 9.34 (أ) لخص باستعمال الصيغ التصالبية لتبيان التشكيل كافة الخطوات في اصطناع كيلياني ـ فيشر مبتدئاً بـ ألدوتريوز R-(+) - غليسرألدهيد $CH_2OHCHOHCHO$. ماهو عدد الألدوتتروزات المتوقعة؟ (ب) بيّن تشكيلات الألدوبنتوزات المتوقعة من كل هذه الألدوتتروزات باصطناع كيلياني ـ فيشر أو كذلك تشكيلات الألدوهكسوزات المتوقعة من هذه الألدوبنتوزات.
(جـ) أنشئ «شجرة الطائفة» التي تبين تشكيلات هذه الألدوزات الافتراضية متحدراً من R-(+)-غليسر ألدهيد. إذا وضعت في كل حالة CHO- في الأعلى، ما هي السمة التشكيلية المشتركة في كل هذه الصيغ؟ ولماذا؟

مسألة 10.34 (أ) اكتب التشكيل للحمض ثنائي الكربوكسيليك (حمض الألداريك) الذي ستحصل عليه لدى أكسدة كل تتروز تصادفه في المسألة 9.34 بحمض النتريك. (ب) افترض أنك أنجزت فعلياً الأكسدة الكيميائية في الجزء (أ). بأي أسلوب بسيط تستطيع أن تعين تشكيل كل من التتروزات التي حصلت عليها؟

9.34 تقصير السلسلة الكربونية للألدوزات. تدرك روف

Shortening the carbon chain of aldoses. The Ruff degradation

يوجد عدد من الطرائق التي يمكن أن يُحول بها الألدوز إلى ألدوز آخر أقل منه بذرة كربون واحدة. ويعد تدرك روف Ruff degradation للألدوز بماء البروم المستعملة في تقصير السلسلة الكربونية أحد هذه الطرائق. إذ يُؤكسد أولاً الألدوز بماء البروم معطياً حمض ألدونيك ثم يلي ذلك أكسدة الملح الكالسيومي لهذا الحمض بفوق أكسيد الهيدروجين بحضور أملاح الحديد معطياً أيون الكربونات والألدوز الأقل بذرة كربون من الألدوز الأصلي (انظر الشكل 4.34).

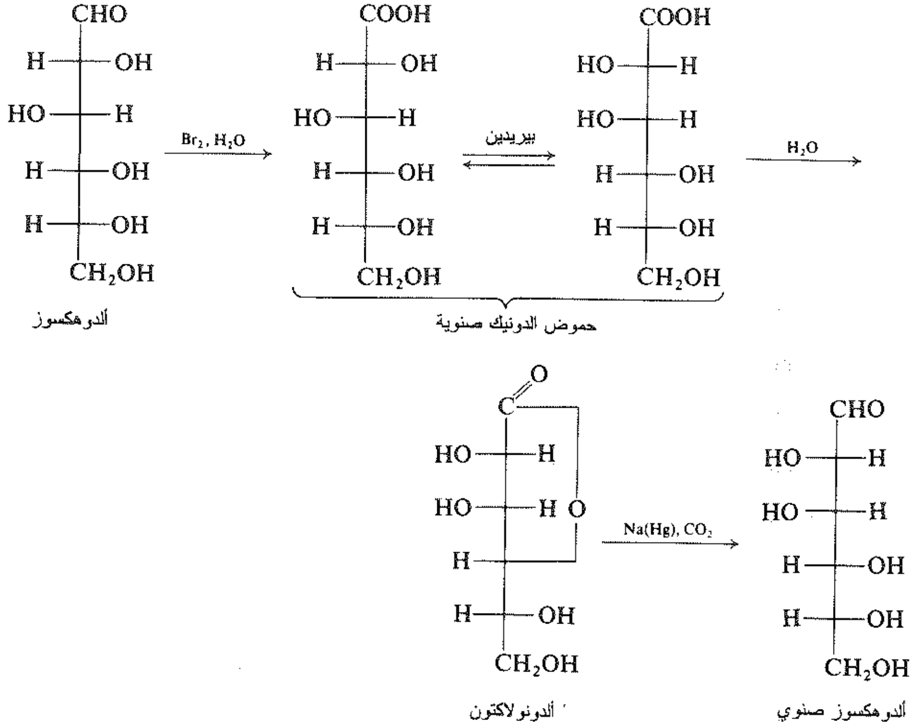


الشكل 4.34 : مثال عن تدرك روف

10.34 تحول الألدوز إلى صنوهِ Conversion of an aldose into its epimer

يستتب التوازن بين حمض ألدونيك وصنوهِ بحضور أميني ثالثي. وبشكل خاص البيريدين (الفقرة 6.30). ويعد هـذا التفاعل الأساس للطريقة المثلى لتحويل الألـدوز إلـى صنـوهِ، نظـراً لأن التشـكيل الوحيـد الـذي يتـأثر هـو ذلـك العـائد لـ C–2. يؤكسد الألدوز بماء البروم معطياً حمض ألدونيك. الذي يعالج فيما بعد بالبيريدين.

يفصل حمض الألدونيك الصنوي من المزيج المتوازن المتشكل ويُرجع (بشكله اللاكتوني) إلى ألدوز صنوي. انظر، كمثال الشكل 5.34.



الشكل 5.34 : تحول الألدوز إلى صنوهِ

11.34 تشكيل (+)– غلوكوز. دليل فيشر Configuration of (+)–glucos. The Fischer proof

دعنا نعود للعام 1888. لقد كانت هناك عدة سكاريدات أحادية معروفة. من بينها (+)– غلوكوز، و(–) – فركتـوز، و(+)–أرابينـوز. وكـان قـد اصطنع للتـو (+)– مـانّوز. وكـان مـن المعـروف أن (+)– غلوكـوز هـو ألدهكسـوز وأن (+)–أرابينوز هو ألدوبنتوز. وكان اميل فيشر (1884) قد اكتشف إمكانية الفنيل هيدرازين في تحول الكربوهيدرات إلى أوزازونات. كما كان قد مضت سنتان على طريقة السيانو هيدرين لـ كيلياني من أجل إطالة السلسلة الكربونية.

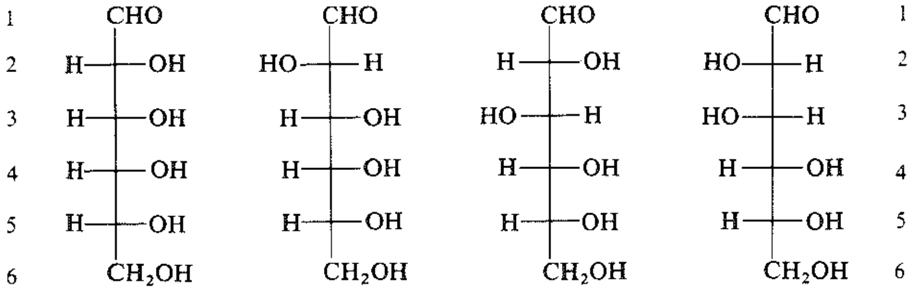
لقد كان معروفاً أنه يمكن إرجاع الألدوزات إلى ألديتولات كما يمكن أن تؤكسد إلـى حمـوض ألدونيـك أحاديـة الكربوكسيليك، وإلى حموض الألداريك ثنائية الكربوكسيليك. وكان فانت ـ هوف ولوبـل (1874) قـد اقترحـا نظريـة التماكب الفراغي والفعالية الضوئية. وقد عرفت أيضاً طرائق فصل المماكبات الفراغية، وأمكن قيـاس الفعاليـة الضوئيـة. وتأكدت بصورة جيدة مفاهيم المزائج الراسيمية والمركبات ميزو meso والصنوان.

عرف (+)–غلوكوز بكونـه ألدوهكسـوزاً؛ ولكـن الألدوهكسـوز باسـتطاعته أن يكـون واحـداً مـن التشـكيلات 16 الممكنة. وكان السؤال: أي تشكيل يمكن أن يكون؟ في 1888 أعلن اميل فيشـر (مـن جامعـة فورزبـورغ) عـن وجـود

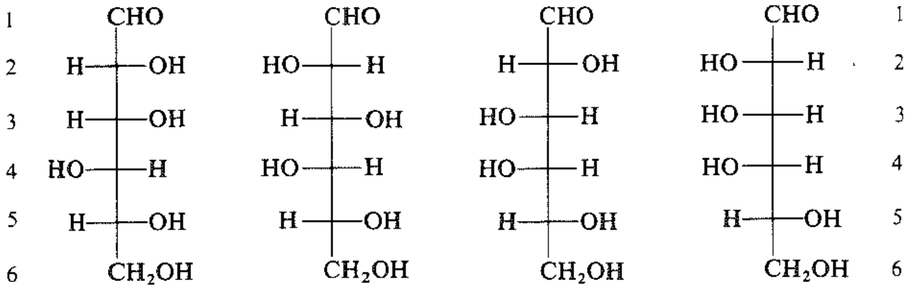
جواب لهذا السؤال، وفي 1891 أعلن رسمياً إكتمال النموذج اللافت للنظر الاستثنائي من البحث الكيميائي. الذي على أساسه تسلّم جائزة نوبل في 1902. دعنا نتتبع خطوات فيشر المؤدية لتشكيل (+)- غلوكوز. وعلى الرغم من تحويرها إلى حد ما، إلا ان الدلائل التالية هي بصورة أساسية تلك التي اقترحها فيشر.

تتألف التشكيلات الـ 16 الممكنة من ثمانية أشفاع من المتخايلات. وعلى الرغم من أن طرائق تحديد التشكيل المطلق لم تكن آنذاك متاحة، أدرك فيشر أنه استطاع في أحسن الأحوال، تحديد تشكيل (+)- غلوكوز في زوجين من التشكيلات المتخايلة: ولم يكن بوسعه معرفة أي تشكيل من الزوجين المتخايلين هو التشكيل الصحيح بصورة مطلقة.

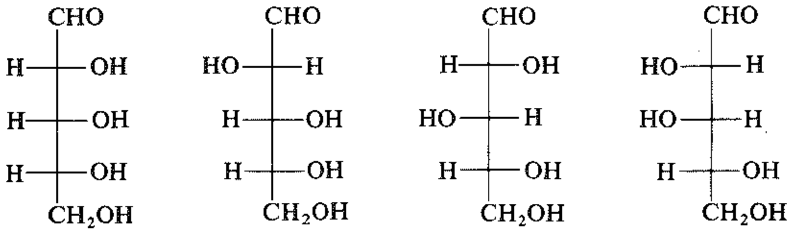
لتبسيط المسألة استبعد فيشر ثمانية من التشكيلات الممكنة، واحتفظ على نحو اعتباطي بتلك التشكيلات (VIII–I) فقط، التي تحمل فيها C-5 زمرة OH- إلى اليمين (لاحظ أن H- وHO- تبرز باتجاه المشاهد). وقد أدرك أن أي حجة تقود إلى اختيار واحدة من هذه الصيغ تُطبق بنفس القوة على الخيال في المرآة لتلك الصيغة. (وكما ثبت في النهاية فإن اختياره الاعتباطي لـ OH- إلى اليمين من C-5 في صيغة (+)- غلوكوز كان اختياراً صائباً).



I II III IV



V VI VII VIII



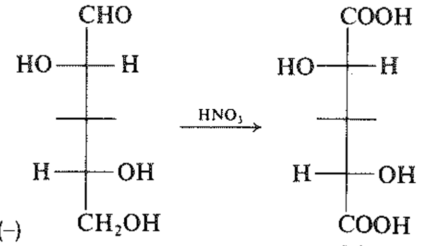
IX X XI XII

ومع أنه اعتمد جزئياً في برهانه على العلاقة بين (+)- غلوكوز والألدوبنتوز (-)- أرابينوز، فقد درس فيشر التشكيلات الفراغية للألدوزات ذات الخمس ذرات كربون. وعن التشكيلات الفراغية الثمانية الممكنة لها، احتفظ

فيشر بأربعة منها فقط، IX – XII، ومرة ثانية كانت تلك الصيغ التي تحمل في المركز الكيرالي السفلي زمرة الـ OH– موجهة نحو اليمين.

إن مسار المناقشة هو كما يلي:

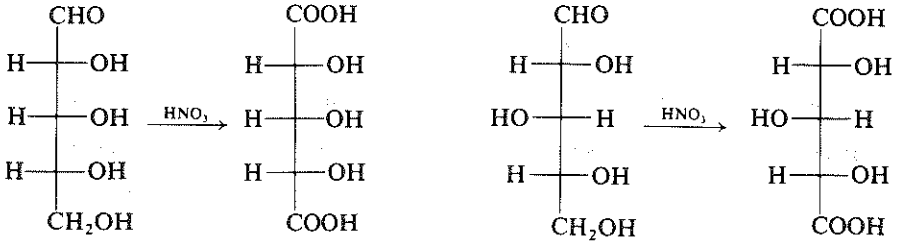
(1) **يعطي (–)-الأرابينوز لدى أكسدته بحمض النتريك حمضاً ثنائي الكربوكسيليك فعالاً ضوئياً.** وبما أن OH– قد وضعت إلى اليمين في المركز الكيرالي الأدنى بصورة اعتباطية، هذا يعني أن الـ OH– الموجودة في المركز الكيرالي الأعلى هي إلى اليسار (كما في X أو XII).



(–)- أرابينوز
صيغة جزئية X أو XII

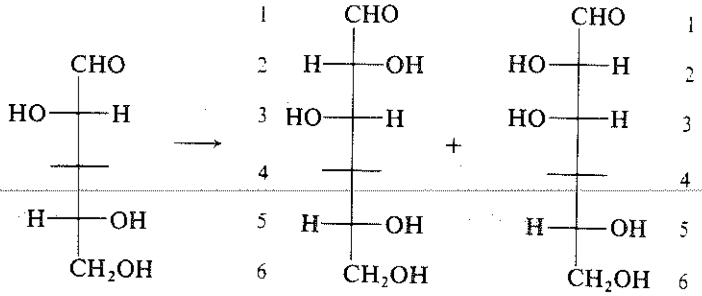
فعال

أما لو كانت متجهة إلى اليمين (كما في IX أو XI) فإن الحمض ثنائي الكربوكسيليك سيكون بالضرورة حمض ميزو meso غير فعّال ضوئياً.



IX — غير فعال، مركب ميزو — XI — غير فعال، مركب ميزو

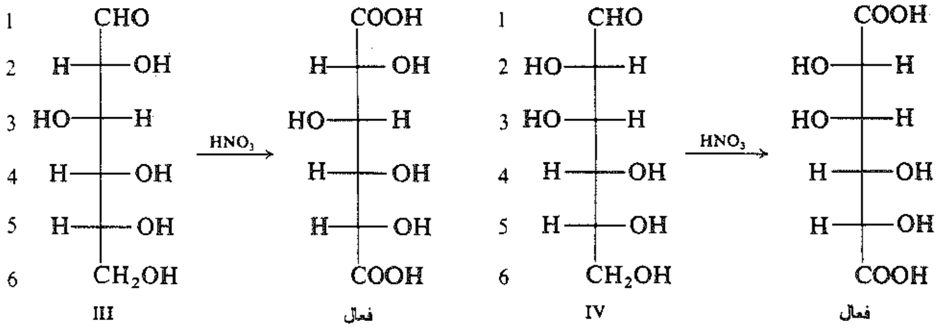
(2) **يتحول (–) - أرابينوز باصطناع كيلياني – فيشر إلى (+)- غلوكوز و(+)- مانّوز.** لهذا السبب يُعد (+)- غلوكوز و (+)- مانّوز صنوان، يختلفان فقط في التشكيل حول C-2، ولهما ذات التشكيل حول C-3 وC-4 وC-5 كما في (–) - أرابينوز. لهذا يجب أن يكون (+)- غلوكوز و(+)- مانّوز III وIV أو VII وVIII.



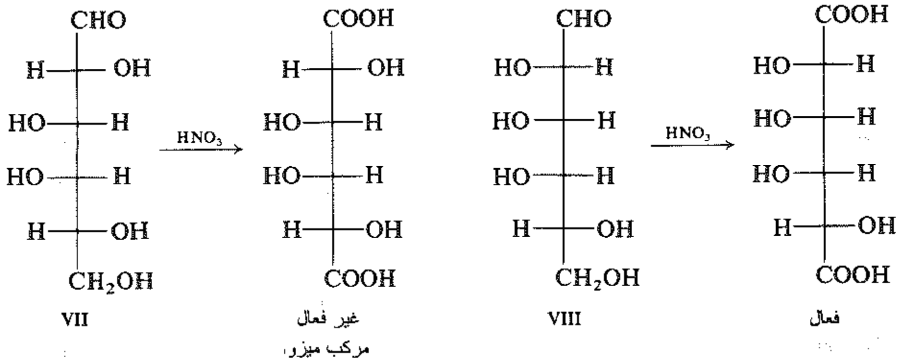
(–)- أرابينوز
صيغة جزئية
X أو XII

(+)-غلوكوز و(+)- مانّوز: صنوان
صيغ جزئية
III و IV، أو VII و VIII

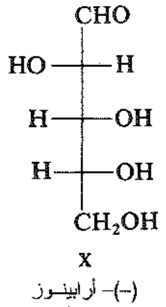
(3) يعطي (+)- غلوكوز و(+)- مانوز على حد سواء تحت تـأثير الأكسـدة بوساطة حمـض النـتريك حموضـاً ثنائية الكربوكسيليك فعالة ضوئياً. هذا يعني أن الـ OH- في C-4 هي إلى اليمين كما في III وIV.



أما لو كانت OH- إلى اليسار، كما في VII وVIII، فإن واحداً من حموض الألداريـك سيكون بـالضرورة حمـض ميزو غير فعال.

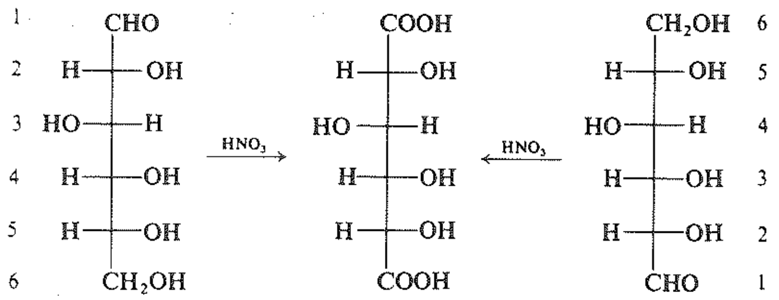


فيجب أن يملك الـ (-) - أرابينوز أيضاً ذات OH- إلى اليمين، وبالتالي له نفس التشكيل X.



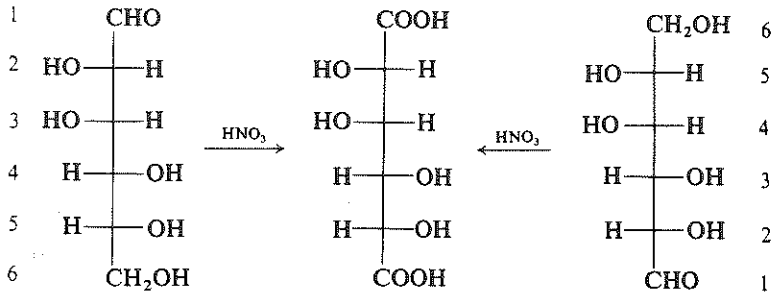
(+)- غلوكوز و (+)- مانّوز لهما التشكيلان III و IV، ولكن يبقى سؤال واحـد: أي مركـب يملـك أي تشـكيل؟ نحتاج إلى خطوة أخرى ـ الخطوة الأكثر روعة في هذا التسلسل الرائع.

(4) تعطي أكسدة هكسوز آخر، (+)- غولوز حمض ثنائي الكربوكسيليك ذاته، حمـض (+)-غلوكـاريك كمـا في أكسدة (+)- غلوكوز. (لقد اصطنع فيشر الغولوز لهذه الغاية). فلو تفحصنـا التشـكيلين لحمـض (+)-غلوكـاريك IIIa وIV لرأينا أن الصيغة IIIa فقط يمكن اشتقاقها من هكسوزين مختلفين: من III والمتخايل من V.



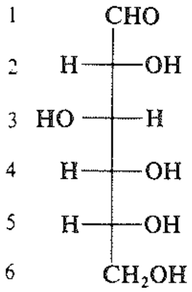
III — IIIa — V متخايل لـ V

يمكن أن يُشتق الحمض IVa تماماً من هكسوز واحد: من IV.



IV — IVa — IV (يدوّر 180°)

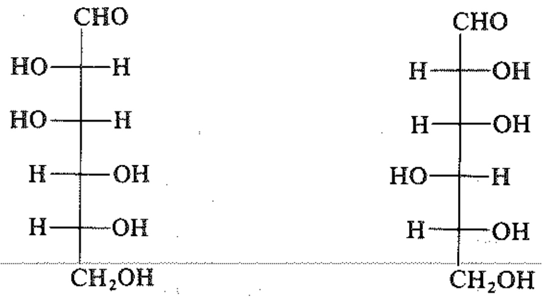
يتبع ذلك أن حمض (+)- غلوكاريك له التشكيل IIIa، ولهذا السبب فإن (+)- غلوكوز له تشكيل III.



III

(+)- غلوكوز

وبالطبع لـ (+)- مانّوز التشكيل IV، ولـ (-) - غولوز (المتخايل الذي استخدمه فيشر). التشكيل V.



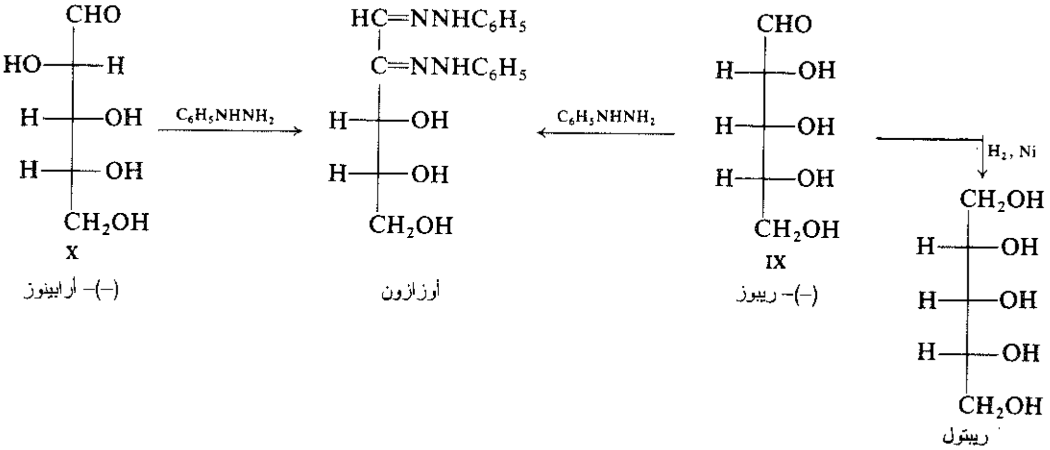
IV (+)- مانوز — V (-)- غولوز

12.34 التشكيلات للألدوزات Configuration of aldoses

تعرف اليوم كافة الألدوزات (والكيتوزات) الممكنة المؤلفة من ست ذرات كربون أو أقل وكذلك يعرف عدد كبير من الألدوزات التي تتألف من أكثر من ست ذرات كربون: معظمها لا يتشكل طبيعياً وقد جرى اصطناعه مخبرياً. لقد حددت التشكيلات لكل هذه المركبات بتطبيق نفس المبادئ التي استعملها فيشر لتبيان التشكيل لـ (+)- غلوكوز؛ وفي الواقع أن 12 من 16 ألدوهكسوزاً كان فيشر وتلامذته قد استنبطوها.

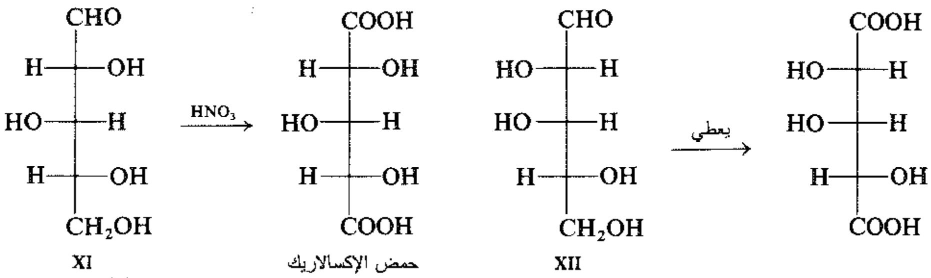
رأينا حتى هذه المرحلة من نقاشنا كيف نُسبت في الفقرة السابقة تشكيلات المركبات III وIV وV وX إلى (+)- غلوكوز و(+)- مانوز، و(–) - غولوز، و(–) - أرابينوز على التوالي. دعنا نرى كيف تحدد تشكيلات بعض السكاريدات الأحادية الأخرى.

يُشكل الألدوبنتوز (–) ريبوز نفس الأوزازون كما (–) - أرابينوز. ونظراً لإثبات أن لـ (–) - أرابينوز التشكيل X، فيجب أن يكون لـ (–) - ريبوز التشكيل IX. وقد بُرهن هذا التشكيل بإرجاع (–) - ريبوز إلى مركب خماسي هيدروكسي غير فعّال ضوئياً (ميزو) هو ريبيتول ribitol.



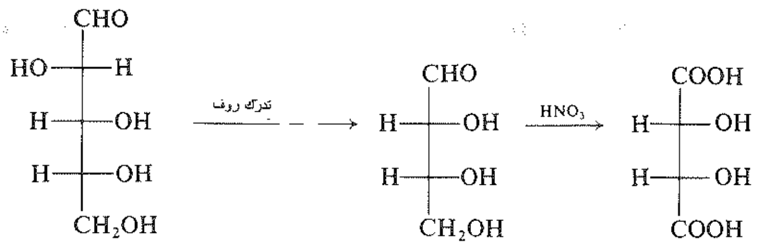
X (–)- أرابينوز — أوزازون — IX (–)- ريبوز — ريبتول، مركب ميزو غير فعال

يجب أن يكون للألدوبنتوزين المتبقيين (+)- كسيلوز xylose-(+) و (–) - ليكسوز lyxose-(–) التشكيلان XI وXII. وتحول الأكسدة بحمض النتريك (+)- كسيلوز إلى ميزو حمض ألداريك غير الفعال ضوئياً. لذلك يجب أن يكون XI هو (+)- كسيلوز وXII هو (–) - ليكسوز.



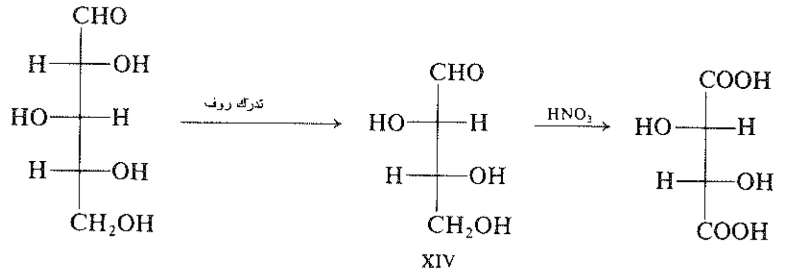
XI (+)–الإكسيلوز — حمض الإكسالاريك مركب ميزو غير فعال — XII (–)–ليكسوز — فعال

يؤدي تدرك (–) – أرابينوز إلى الحصول على التروز (–) – أريتروز، الذي يجب أن يكون له التشيكل XIII. ولدى مناقشة هذا التشكيل نرى أنه لدى أكسدة (–) أريتروز بحمض النتريك نحصل على حمض ميزو الطرطريك.



(–)- أرابينوز — XIII (–)- اريتروز — حمض ميزو طرطريك غير فعال

يعطي تدرك (+)- كسيلوز وفق طريقة روف ruff تتروزاً هو (–) تريوز الـذي يجـب أن يكـون لـه التشـيكل XIV. وقد بُرهن ذلك باكسدة (–) – تريوز والحصول على حمض (–) – الطرطريك الفعّال ضوئياً.



(+)- كسيلوز — XIV (–)- تريوز — حمض (–) طرطريك فعال

مسألة 11.34 عين اسماً لـ I وII وVI وVII وVIII (الفقـرة 11.34) بنـاءاً علـى البرهـان التـالي والتشـيكلات التي حددتها للتو:

(أ) تعطي الألدوهكسوزات (+)- غالاكتوز و(+)- تـالوز talose –(+) نفـس الأوزازون. فـي حيـن يؤدي تـدرك (+)- غالاكتوز إلى الحصول على (–) – ليكسوز. وتعطي أكسدة (+)- غالاكتوز بحمـض النـتريك حمـض مـيزو غير فعّال. هو حمض غالاكتاريك (يدعى أيضاً حمض الموسيك mucic acid).

(ب) يُحوَّل (–) ريبوز باصطناع كيلياني ـــ فيشـر إلـى إثنيـن مـن الألدوهكسـوزات همـا (+)- أللـوز allose–(+) و(+)- ألتروز altrose–(+). وأكسدة (+)- ألتروز تعطي حمـض (+)- ألـتراريك الفعـال ضوئيـاً. فـي حيـن يعطي إرجاع (+)- الألوز كحولاً سداسي الهيدروكسيل غير فعّال ضوئياً هو ألليتول Allitol.

(جـ) يعطي الألدوهكسوز (–) – أيدوز idose –(–) نفس الأوزازون الذي يعطيه (–) – غولوز.

مسألة 12.34 عُد إلى شجرة الطائفة التي أنشأتها في المسألة 9.34 وخصص أسماء لجميع البنى فيها.

مسألة 13.34 ما هو تشكيل 2 – كيتوهكسوز (–) – فركتوز؟ (انظر المسألة 7.34)

مسألة 14.34 اعط تشكيلات (–) – غلوكوز، و(–) – مانّوز، و(+)- فركتوز.

مسألة 15.34 توجد ثلاثة مـن D – 2 – كيتوهكسـوزات بالإضافـة لـ D- فركتـوز هـي: D–بسيكوز D-psicose،

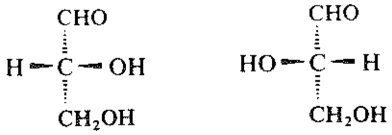
و D – سوربوز D-sorbose، و D – تاغاتوز D-tagatose. (أ) ارسم التشكيلات الممكنة لهذه الكيتوزات الثلاثة. (ب) إذا علمت التشكيلات لكافة الألدوهكسوزات، بين كيف تستطيع أن تنسب تشكيلات محددة للكيتوزات.

13.34 الطوائف الضوئية D و L   Optical families. D and L

قبل أن نسبر بعمق بنية (+) الغلوكوز وأقرانه، لا بُد لنا من دراسة موضوع من الكيمياء الفراغية لم ندرسه من قبل: هو استعمال السابقتين D و L.

فكما رأينا سابقاً إن معظم تطبيقات الكيمياء الفراغية مبنية على أساس التشكيلات النسبية لمركبات مختلفة، وليس على أساس تشكيلاتها المطلقة. إننا نهتم في المقام الأول فيما إذا كانت تشكيلات المتفاعل ومنتجه هي ذاته أم أنها مختلفة، وليس فيما هو عليه تشكيل أي منهما فعلياً. وقبل أن تُحدد أي تشكيلات مطلقة، لا تكون المسألة هي فقط تحديد التشكيلات النسبية لمختلف المركبات الفعّالة ضوئياً وإنما أيضاً إظهار هذه العلاقات حين حدوثها. كان هذا الأمر مسألة ملحة خصوصاً في الكربوهيدرات.

لقد اختير المركب غليسرألدهيد $CH_2OHCHOHCHO$، بمثابة مرجع قياسي لكونه أبسط الكربوهيدرات — ألدوتريوز - القابلة للتماكب الضوئي. ونظراً لزمره الوظيفية ذات التفاعلية العالية يمكن أن يحول إلى أصناف مختلفة من المركبات العضوية. ولهذا فإن تشكيله يمكن أن يكون مرتبطاً بالكربوهيدرات. نسب (+) غليسرألدهيد على نحو اعتباطي للتشكيل I. وأشير إليه بـ D– غليسرألدهيد؛ في حين نسب (–) - غليسرألدهيد للتشكيل II وأشير إليه بـ L– غليسرألدهيد.

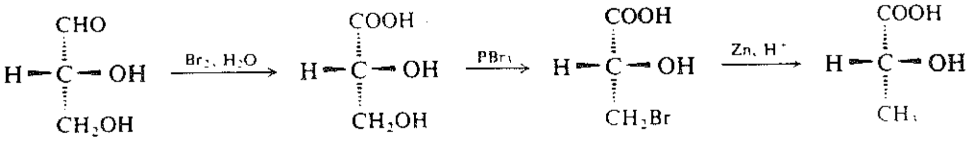


I   II

D–غليسرألدهيد   L–غليسرألدهيد

وقد نسبت التشكيلات إلى تشكيلي الغليسرألدهيد لسهولة التعامل معهما؛ إن احتمال أن يكون هذا التحديد الخاص صحيحاً هو 50 بالمائة وقد تبين أن التشكيل المختار هو في الواقع التشكيل الصحيح المطلق.

تستطيع مركبات أخرى أن ترتبط تشكيلياً بأحد تشكيلي الغليسرألدهيد بتفاعلات لا تتضمن تغيراً في روابط المركز الكيرالي (الفقرة 24.4). واستناداً إلى التشكيل المفترض للغليسرألدهيد، فإن هذه المركبات ذات الصلة يمكن أن تكون عدد التشكيلات المطلوبة أيضاً، وكما تبين بعد ذلك فإن هذه التشكيلات كانت التشكيلات الصحيحة بصورة مطلقة؛ على أي حال، فقد استخدمت هذه العلاقات عدة سنوات كأسلوب ملائم للدلالة على العلاقات البنيوية. انظر، كمثال، الشكل 6.34.

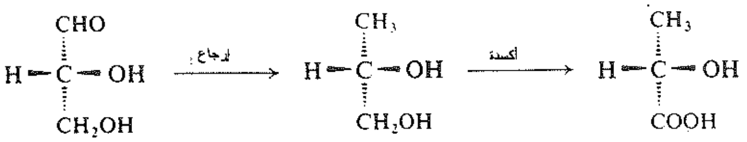


D (+)–غليسرألدهيد   حمض D–(–)–غليسريك   حمض D–(–)–3–برومو 2–هيدروكسي بروبيونيك   حمض D–(–)–اللاكتيك

الشكل 6.34 : ربط التشكيلات بالغليسرألدهيد

لإظهار العلاقة المثبتة، تعطى المركبات ذات الصلة بـ D- غليسرألدهيد الدلالة D، وذات الصلة بـ L ـ غليسرألدهيد الدلالة L. يشير الرمزان D و L (تُلفظ «دي» و«إل») إلى التشكيل وليس إشارة تدوير مستوي الضوء المستقطب وفي هذا الشأن لدينا كمثال حمض D- (-) -غليسريك وحمض L- (+)-لاكتيك. (تصادف أحياناً، البادئتان d و l، اللتان تلفظا «ديكسترو dextro» و«ليفو levo»، على التوالي، لكن معناهما ليسا واضحين دائماً. في الوقت الحاضر، يدل هذان الرمزان إلى اتجاه التدوير أو قد استعملا في بعض المؤلفات القديمة للدلالة على الطائفة الضوئية. وبسبب هذا التشويش فقد استعمل الرمزان D و L).

لسوء الحظ، لا يخلوا استعمال الدلالات D و L من غموض. ففي علاقة غليسرألدهيد مع حمض اللاكتيك، كمثال أمكننا إنجاز سلسلة من الخطوات التي تتحول فيها زمرة CH_2OH- إلى الزمرة COOH- وليست إلى زمرة CHO-:



(+)-غليسرألدهيد — (+)-1،2-البروبان ديول — حمض (+)-اللاكتيك

بهذه السلسلة من التفاعلات يعطي (+) غليسرألدهيد حمض (+)- اللاكتيك؛ وبوساطة التسلسل السابق يعطي (+)-غليسرألدهيد حمض (-) - اللاكتيك.

يبدو أن ذلك يعتمد على التسلسل الخاص المستعمل، إذ باستطاعتنا تبيان أي من حموض اللاكتيك هو حمض D- اللاكتيك؛ فالتسلسل الأول هو الأكثر حدوثاً وهو التسلسل المقبول عرفاً. نلاحظ أنه مهما يكن الغموض المرتبط باستعمال D و L، فليس هناك إلتباس في العلاقة التشكيلية: فقد توصلنا إلى التشيكلات الموافقة لحموض (+)- و (-)- اللاكتيك مهما كان المسار المستعمل.

يحولنا الدليلان R و S في توصيف التشيكل المطلق لمركب بدون التباس، لأن استعمالهما لا يعتمد على الارتباط بأي مركب آخر. لكن بنفس الطريقة لا يكشف الحرفان R و S حالاً العلاقات التشكيلية بين مركبين؛ إذ علينا استنباط ومقارنة التشكيلات في كل حالة.

من جهة أخرى، لا يخبرنا الدليلان D و L بشيء يخص تشكل المركب ما لم نعلم المسار الذي بوساطته تأسست العلاقة التشكيلية.

ومع ذلك ففي حالة الكربوهيدرات (والحموض الأمينية، الفصل 36)، هناك اصطلاحات محددة تخصها، بحيث نجعل هذين الدليلين مفيدين إلى أبعد حد.

مسألة 16.34 أي من التوصيفين R أو S، تعطي لما يلي: (أ) D-(+)- غليسرألدهيد؛ (ب) حمض D- (-) غليسريك؛ (جـ) حمض D -(-) - 3 - برومو - 2 - هيدروكسي البروبيونيك؛ (د) حمض D - (-) اللاكتيك.

مسألة 17.34 أنجز تحول حمض L- (+) - اللاكتيك إلى (+) - 2 - بوتانول وفق التسلسل التالي من التفاعلات:

$$\text{حمض L-(+)-اللاكتيك} \xrightarrow{C_2H_5OH,\ H_2SO_4} A \xrightarrow{Na,\ C_2H_5OH} B \xrightarrow{HBr} C$$

$$C \xrightarrow{KCN} D \xrightarrow{H_2O,\ HCl\ \text{حرارة}} E \xrightarrow{CH_3OH,\ HCl} F \xrightarrow{Na,\ CH_3COOH} G$$

$$G \xrightarrow{HI} H \xrightarrow{H_2,\ Pd} \text{(+)-2-البوتانول}$$

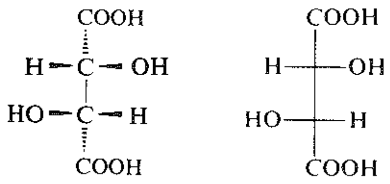
ما هو التشكيل المطلق لـ (+) - 2 - بوتانول؟

14.34 حمض الطرطريك Tartaric acid

لعب حمض الطرطريك HOOCCHOHCHOHCOOH دوراً أساسياً في تطوير الكيمياء الفراغية، وبشكل خاص الكيمياء الفراغية للكربوهيدرات.

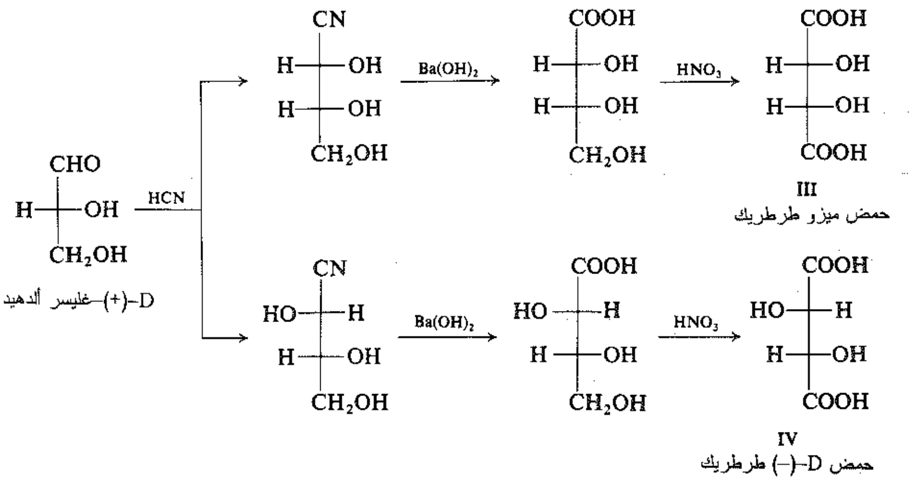
ففي 1848 استعمل لويس باستور عدسة يدوية وزوجين من الملاقط، وفرّق جاهداً كمية من الملح الأمونيومي الصوديومي لحمض الطرطريك الراسيمي إلى كومتين من بلورات متخايلة ومن ثم أنجز أول فصل للتحوير الراسيمي الذي قاد إلى اكتشاف ظاهرة التخايل enantiomerism.

وبعد مضي 100 عام تماماً. أي في 1951، عيَّن بيجفويت Bijvoet الترتيب الحقيقي في الفراغ لذرات الملح الصوديومي الروبيديومي لحمض (+)- الطرطريك مستخدماً انعراج أشعة X- مع كثير من المشقة وبذلك فقد أجرى أول تحديد للتشكيل المطلق لمادة فعّالة ضوئياً.



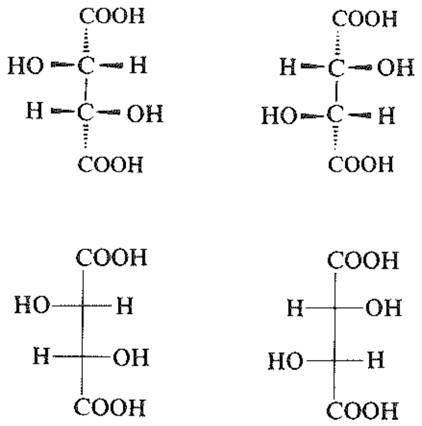
حمض (+) – الطرطريك

وكما سنرى في الفقرة التالية، فإن حمض الطرطريك هو الصلة الكيميائية الفراغية بين الكربوهيدرات ومرجعنا القياسي غليسرألدهيد. وفي عام 1917 استنبطت العلاقة التشكيلية بين الغليسرألدهيد وحمض الطرطريك. فعندما أنجزت كتابة التسلسل التفاعلي المبين في الشكل 7.34. بدءاً من D- غليسرألدهيد، حصلنا على منتجين أحدهما غير فعّال ضوئياً والآخر يحرف مستوي الضوء المستقطب نحو اليسار. بالطبع، كان المنتج غير الفعال هو حمض ميزو الطرطريك III. في حين كان حمض (–) -الطرطريك هو الفعّال الذي حصلنا عليه محدداً بالتشكيل IV: ولطالما أنه مرتبط بـ D- غليسرألدهيد فقد صنف على أنه حمض D- (–) طرطريك.



الشكل 7.34 : العلاقة التشكيلية بين الغليسرألدهيد وحمض الطرطريك

وبناءً على التشكيل المُفترض لـ D-(+) غليسرألدهيد، سيكون لحمض L-(+)- طرطريك. المخايل لحمض D-(-)- طرطريك التشكيل V، خيال IV في المرآة. وعندما حدد بيجيفويت Bijuoet التشكيل المطلق لحمض (+)- طرطريك. وجد أن له في الواقع، التشكيل الذي إفترض سابقاً.



IV
حمض D-(-) طرطريك

V
حمض L-(+)-طرطريك

فالتشكيلات المفترضة للغليسرألدهيد، وبالتالي التشكيلات المفترضة لكافة المركبات ذات الصلة كانت بحق تشكيلات صحيحة.

يُعد توصيف حموض الطرطريك موضوعاً غامضاً. فقد عالجنا في هذا الكتاب. حموض الطرطريك على أنها حموض تتشكل منها الكربوهيدرات: نظراً لأن زمرة CHO- من الغليسرألدهيد هي المكان الذي من خلاله جرت إطالة السلسلة عن طريق تفاعل السيانهيدرين. ومن جهة أخرى يرى بعض الكيميائيين حموض الطرطريك على أنها الحموض التي تتشكل منها الحموض الأمينية (الفقرة 5.36)، ويشيرون لحمض (-) الطرطريك بـ L، ولحمض (+)- طرطريك بـ D، لأن COOH- مشتقة من زمرة CHO- للغليسرألدهيد. وبإهمال العُرف المُتبع، يبقى لهذا الواقع: حمض (-) - و(+)-طرطريك - و(+)- و(-)- غليسرألدهيد التشكيلات المُطلقة المُبينة أعلاه في الفقرة السابقة.

مسألة 18.34 أعط مواصفات كل مما يلي بوساطة المنظومة الـ R/S لـ: (أ) حمض (-)- طرطريك i (ب) حمض (+)- طرطريك i (جـ) حمض ميزو طرطريك.

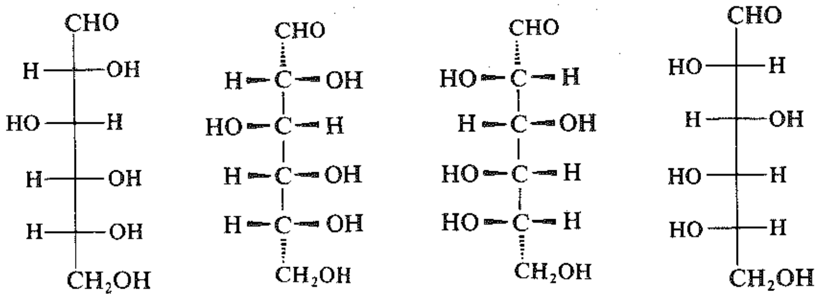
مسألة 19.34 (أ) من التسلسل المبين على الشكل 7.34، تكون نسبة المُنتجين III: IV بنحو 1: 3. لماذا يتوقع الحصول على المنتجين III وIV بكميتين غير متساويتين؟

(ب) اكتب المخطط العام لنفس التسلسل منطلقاً من L - (-) - غليسرألدهيد. ميّز كل منتج بإسمه، مظهراً تدويره ودلالته L/D. بأي نسبة ستحصل المنتجات.

(جـ) اكتب المخطط العام لنفس التسلسل منطلقاً من (±) غليسرألدهيد الراسيمي. كيف تُفسر الحقيقة التي حصل على أساسها على مادة غير فعّالة فقط. على الرغم من وجود كميات غير متساوية من المنتجات المتماكبة اللامتخايلة المتشكلة من كل من الغليسرألدهيد المتخايل؟

15.34 طوائف الألدوزات. التشكيل المطلق Families of aldoses. Absolute configuration

يقود الدليل الذي أعطى فيشر على أساسه تشكيل (+) الغلوكوز إلى إحدى البنى المتخايلة I وII. اختار فيشر بشكل اعتباطي البنية I، التي يحمل فيها المركز الكيرالي الأدنى زمرة OH- متجهة نحو اليمين.



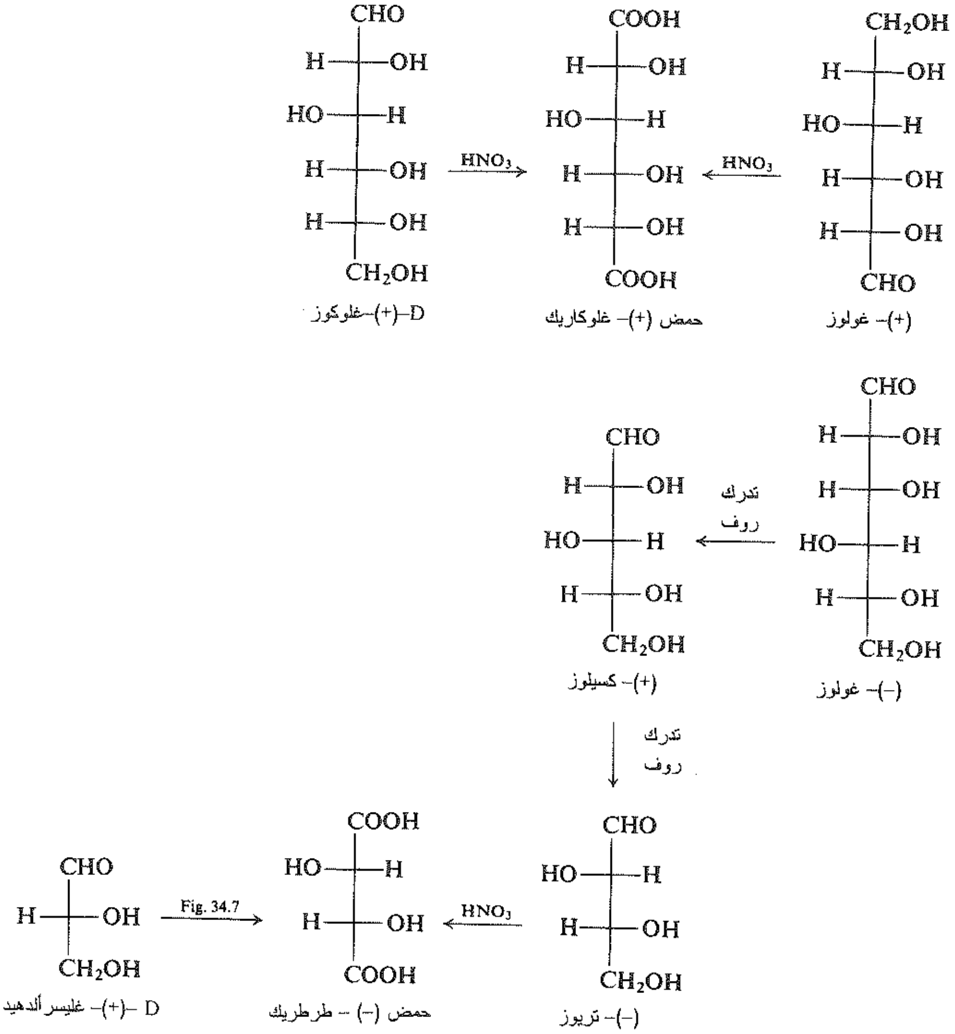
I   II

D-(+)-غلوكوز   L-(-)-غلوكوز

نُعرِّف البنية I على أنها المتخايل الذي اشتق بصورة افتراضية؛ من D-(+)- غليسرألدهيد بوساطة سلسلة من اصطناعات كيلياني - فيشر ويحتفظ بموقعه كأدنى مركز كيرالي في الألدوزات المشتقة منه. (انظر المسألة 9.34) لقد أُثبت ارتباط (+)- غلوكوز مع D-(+)- غليسرألدهيد بعدد من التسلسلات التفاعلية، التي نبين واحدة منها في الشكل 8.34. إذاً، على هذا الأساس. تصبح البنية I هي D-(+)- غلوكوز، وتغدو البنية II هي L- (-) - غلوكوز.

في عام 1906 افترض الكيميائي الأمريكي م.أز روزانوف (كان، آنذاك مُدرساً في جامعة نيويورك) أن الغليسرألدهيد هو المركب المرجعي الذي يجب أن تنسب إليه تشكيلات الكربوهيدرات. وبعد مضي أحد عشر عاماً أظهرت التجربة أن (+) غليسرألدهيد ذا العلاقة بـ (+)-غلوكوز هو يميني التدوير dextrorotory. بناءً على ذلك، أُعطي (+)- غليسرألدهيد الدلالة D وقد اختير التشكيل ليتطابق مع ذلك الذي اختاره فيشر اعتباطياً لـ (+) - غلوكوز. وقد صار عُرف وزانوف هذا مقبولاً في جميع الأحوال على الرغم من رفض فيشر له.

وبإهمال الاتجاه الذي تدور به السكاريدات الأحادية الضوء المستقطب، فإن كافة السكاريدات الأحادية يدل عليها بـ D أو L على أساس التشكيل حول أخفض مركز كيرالي وتكون زمرة الكربونيل واقعة في قمة الجزيء: إذ تستعمل D إذا كانت OH- إلى اليمين، وL إذا كانت OH- إلى اليسار. (كما هو الحال دائماً، يُفهم أن كل من H- وOH- تبرز من سطح الورقة متجهة نحونا) فمثلاً ينتمي كل من (+)- مانّوز و(-) - أرابينوز إلى الطائفة D على أساس علاقتهما بـ D-(+)- غلوكوز، وعن طريقه بـ D-(+)- غليسرألدهيد.



الشكل 8.34 : علاقة (+)- غلوكوز بـ D-(+)- غليسرألدهيد

كانت هذه التشكيلات حتى العام 1951، قد قُبلت أساس تجريبي صرف، وعدت أسـلوباً ملائمـاً لإظهـار العلاقـات التشكيلية فيما بين مختلف الكربوهيدرات بينها وبين مركبات عضوية أخـرى. ولكـن وبقـدر مـا يعـرف أي فـرد، فـإن تشكيلات هذه المركبات ممكن أن تكون فعلياً خيالات في المرآة لتلك التشكيلات المختارة: فأدنى مركز كيرالي فـي السلسلة D للسكاريدات الأحادية يمكن أن يحمـل OH- إلـى اليسـار. ومـع ذلـك كمـا رأينـا عندمـا حـدد بيجفويـت Bijvoet التشكيل المطلق لـ حمض (+)- الطرطريك بتحليل طيف أشعة X- في 1951. وجد أن له فعلياً التشكيل الـذي كان حتى ذلك الوقت بعد افتراضياً. فالاختيار الاعتباطي الـذي اعتمـده إميـل فيشـر فـي 1891 كـان اختيـاراً صحيحـاً؛ وهكذا فإن التشكيل الذي اختاره لـ (+)- غلوكوز - ومنه لأي كربوهيدرات - هو التشكيل المطلق الصحيح.

مسألة 20.34 اصطنع فيشر (+)- غلوكوز، الذي شكل جزءاً مهماً في البرهان على تشكيل D-(+)- غلوكوز، عن طريق التسلسل التفاعلي التالي:

D-(+)-غلوكوز $\xrightarrow{HNO_3}$ حمض (+)-غلوكاريك $\xrightarrow{-H_2O}$ A و B (لاكتونات، تُفصَل)

A $\xrightarrow{\text{Na(Hg)، حمض}}$ C (حمض الألدونيك) $\xrightarrow{-H_2O}$ D (لاكتون) $\xrightarrow{\text{Na(Hg)، حمض}}$ D-(+)-غلوكوز

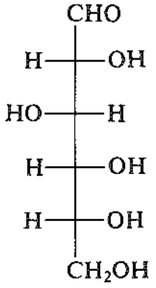
B $\xrightarrow{\text{Na(Hg)، حمض}}$ E (حمض الألدونيك) $\xrightarrow{-H_2O}$ F (لاكتون) $\xrightarrow{\text{Na(Hg)، حمض}}$ (+)-غلوكوز

اكتب بُنى كل المركبات من M إلى R. ما هو تشكيل (+)- غولوز؟ هل هو أحد أفـراد الطائفـة D أو الطائفـة L؟ لماذا؟

16.34 البنية الحلقية لـ D-(+)- غلوكوز. تشكل الغلوكوزيدات

Cyclic structure of D–(+)–glucose. Formation of glucosides

لقد رأينا برهاناً واضحاً يشير إلى أن D-(+)- غلوكوز هو ألدهيد خماسي الهيدروكسيل. ورأينـا كيـف بُرهـن على تشكيله. لهذا السبب، يبدو أنه قد أثبتت بلا ريب أن لـ D-(+)- غلوكوز البنية I.



I

D-(+)- غلوكوز

لكن، خلال الوقت الذي استمر فيه الكثير من العمل الذي وصفناه، تراكمت حقائق جديرة بالاهتمام غـير منسـجمة مع هذه البنية لـ D-(+)- غلوكوز. وقـد اصبـح واضحـاً خـلال العـام 1895 أنـه مـن الضـروري تحويـر صـورة D-(+)- غلوكوز التي تظهره كخماسي هيدروكسي الألدهيد.

ومن بين الحقائق التي ما زالت بحاجة إلى تفسير ما يلي:

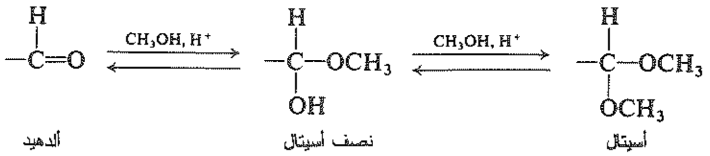
(أ) **لا يقوم D-(+)- غلوكوز ببعض التفاعلات النموذجية للألدهيدات**. إذ بالرغم مـن أنـه يتأكسـد بسـهولة فهـو يعطي نتيجة سلبية في اختبار شيف ولا يُشكل منتجاً لدى إضافة البيسلفيت.

(ب) **يوجد D-(+)- غلوكوز في شـكلين مماكبين يخضعـان للتدويـر المتبـدل mutarotation**. فعندما تـذاب بلورات من D-(+)- غلوكوز المألوف الذي نقطة غليانه 146°س في الماء، فإن التدوير النوعي للمحلول سوف يتضاءل تدريجياً من الدرجة البدئية +112° إلى +52.7°.

ومن جهة أخرى، عندما تذاب بلورات من D-(+)- غلوكوز ذي نقطة الغليان 150°س (حصل عليهـا بعملية بلـورة في درجات حرارة فوق 98°س) في الماء، فإن التدوير النوعي للمحلول سوف يتزايد تدريجياً من الدرجة البدئية + 19° إلى + 52.7°. يدعى الشكل ذو التدوير الموجـب الأعلى باسـم α- D-(+)- غلوكـوز وذو التدويـر الأدنـى β-D-(+)- غلوكوز. ويدعى التغـير فـي التدويـر لكـل مـن هذيـن الشـكلين للوصـول إلـى القيمـة التوازنيـة باسـم التدويـر المتبـدل mutarotation.

(جـ) **يشـكل D-(+)- غلوكـوز مماكبين مـن D- غلوكوزيـد المتيـل** نحـن نذكـر أن الألدهيـدات تتفـاعل مـع الكحولات بحضور HCl اللامائي مشكلة الأسيتالات (الفقرة 12.18). فلو كان الكحول هو الميتانول لاحتوى الأسيتال

على زمرتي متيل:



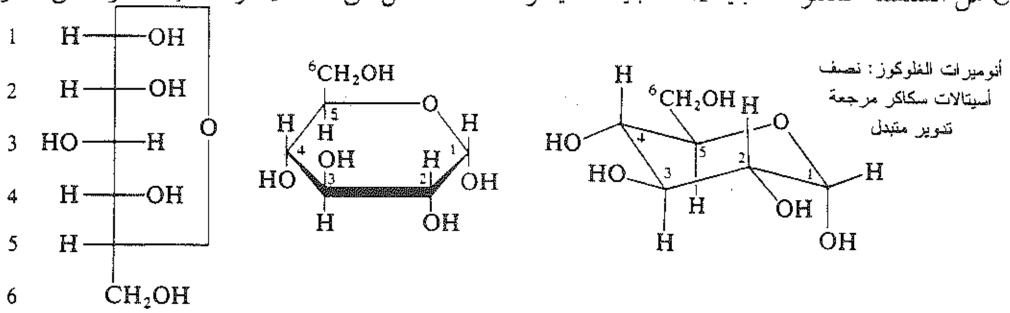
وعندما يعالج D-(+)- غلوكوز مع الميتانول وHCl، فالمنتج، D- غلوكوزيد المتيل، يحتوي على زمرة واحدة فقط من CH3-؛ ومع ذلك فهو يتمتع بخواص مشابهة لخواص الأسيتال الكامل. وهو لا يرجع تلقائياً إلى الألدهيد والكحول لدى تماسه مع الماء، لأن ذلك يتطلب حلمهة بوساطة المحاليل المائية للحموض.

علاوة على ذلك، فقد عُرف مشتقان من أحادي المتيل لـ D-(+)- غلوكوز وليس مشتقاً واحداً، أحدهما ذو نقطة غليان 165°س وتدوير نوعي + 158°، والآخر ذو نقطة غليان 107°س وتدوير نوعي -33°. يدعى المماكب ذو التدوير الموجب الأعلى باسم α-D- غلوكوزيد. ويدعى المماكب الآخر باسم β - D- غلوكوزيد المتيل. لا تخضع هذه الغلوكوزيدات للتدوير المتبدل ولا تُرجع كاشف تولانز أو فهلنغ.

ولأجل ملاءمة مثل هذه الحقائق، لا بُد من تغير المفاهيم فيما يخص بنية D-(+)- غلوكوز. ففي عام 1895. ونتيجة لأعمال قام بها عدد من الكيميائيين بما فيهم تولانز وفيشر وتانرت أظهرت للعيان صورة لـ D-(+)- غلوكوز كبنية حلقية. وفي 1926 صُحح حجم الحلقة، وفي الأعوام اللاحقة جرى توضيح التشكيل المفضل.

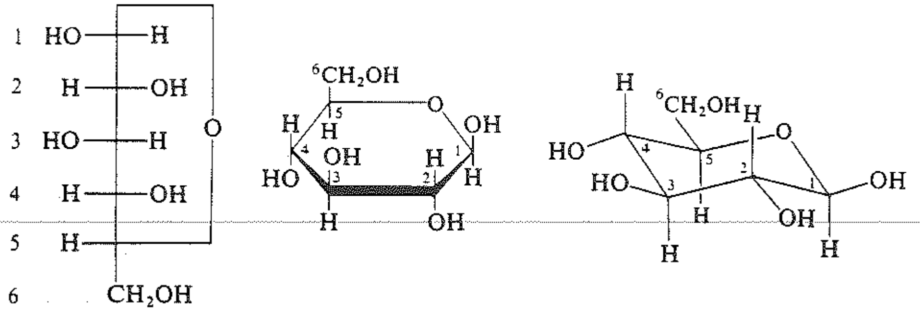
يملك D-(+)- غلوكوز بنية حلقية، تُمثل بصورة غير مُتقنة بالبنية IIa وIIIa. وتمثل على نحو أكثر دقة بالبنية IIb وIIIb، والأفضل من كل ذلك تمثيلها بالبنية IIc وIIIc (الشكل 9.34).

إن D-(+)- غلوكوز هو نصف الأسيتال الذي يقابل التفاعل بين زمرة الألدهيد وزمرة الهيدروكسيل الواقعة على C-5 من السلسلة المفتوحة للبنية I. فله بنية حلقية واضحة لأن كل من الألدهيد والكحول أجزاء من الجزيء ذاته.



IIa IIb IIc

α-D-(+)-غلوكوز (ن.ا. 146°س، [α]=+112°)



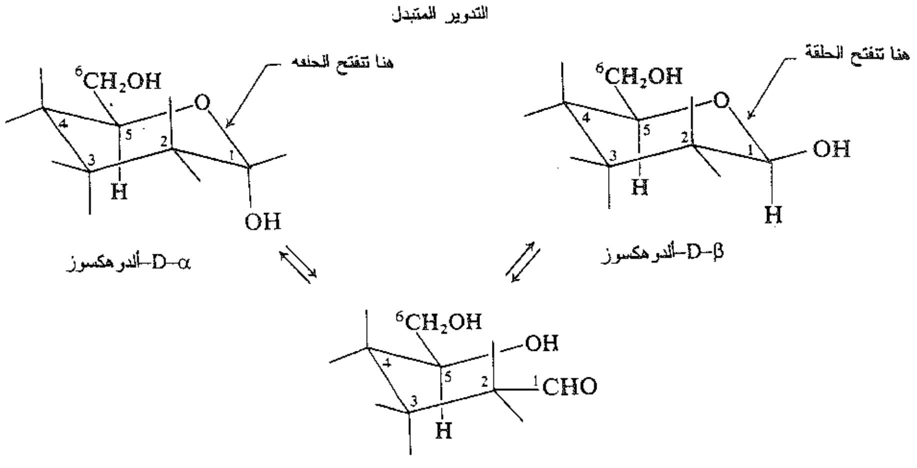
IIIa IIIb IIIc

β-D-(+)-غلوكوز (ن.ا 150°س، [α]=+19°)

الشكل 9.34 : البنى الحلقية لـ D-(+)- غلوكوز

يوجد شكلان متماكبان من D-(+)- غلوكوز لأن لهذه البنية الحلقية مركزاً كيرالياً جديداً إضافة للمراكـز الكيراليـة الموجودة في نموذج فيشر ذي السلسلة المفتوحة البنية (I). ويُعد α- D-(+)- غلوكوز وβ- D-(+)- غلوكوز مماكبان لامتخايلان، يختلفان في التشكيل الفراغي حول C-1. يدعى مثل هذا الزوجان من المماكبات اللامتخايلة بـ أنوميرات anomers .

يتحمله α وβ -D-(+)- غلوكوز، كغيرهما من أنصاف الأسيتالات بسهولة في الماء. ففي المحلـول المـائي يُحـول أي من الأنوميرين ـ عبر الشكل السلسلي المفتوح ـ إلى مزيج متوازن يحتوي على كلا المماكبين الحلقييـن. ينتـج هـذا التدوير المتبدل عن انفتاح وانغلاق الحلقة نصف الأسيتالية الجاهزة (الشكل 10.34).



الشكل 10.34 التدوير المتبدل

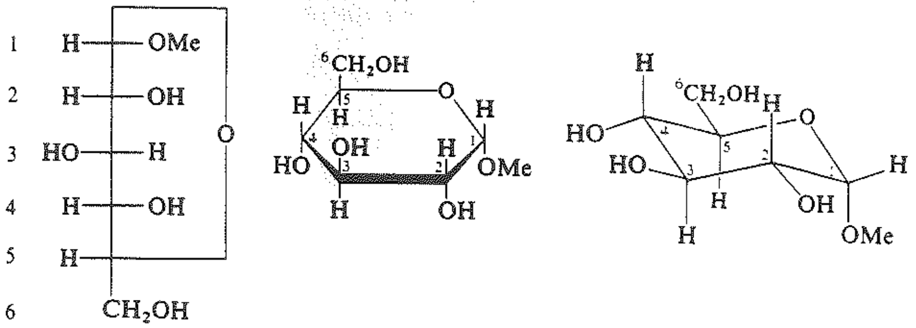
يمكن افتراض أن التفاعلات النموذجية للألدهيدات الجارية على D-(+)- غلوكوز ـ تشكل الأوزازون وربما إرجاع كواشف تولانز وفهلنغ ـ أنها ناشئة عن وجود كمية ضئيلة من مركب مفتوح السلسلة، الذي يعوض بنفس السرعة التـي يستهلك بها. وعلى أي حال فإن تركيز هذه البنية ذات السلسلة المفتوحة. منخفض جداً (أقل من 0.5%) في تفـاعلات الألدهيد السهلة العكوسة مثل إضافة البسلفيت واختبار شيف.

تعد الأشكال المتماكبة لـ D- غلوكوزيد المتيل أنوميرات لها البنى الحلقية IV وV (الشكل 11.34).

وعلى الرغم من أن الغلوكوزيدات تتشكل من مول واحد فقط من الميتانول حيث يكون المول الآخر مـن الكحـول هو D-(+)- غلوكوز ذاته من خلال زمرة الهيدروكسيل الواقعة على C-5، تتميز الغلوكوزيدات بأنها لا تعاني من عملية التدوير المتبدل طالما أنها أسيتالات، وهي ثابتة بوضوح في المحاليل المائية. تتحلمه الغلوكوزيدات لدى تسخينها مع محاليل الحموض معطية أنصاف الأسيتالات من جديد (II وIII).

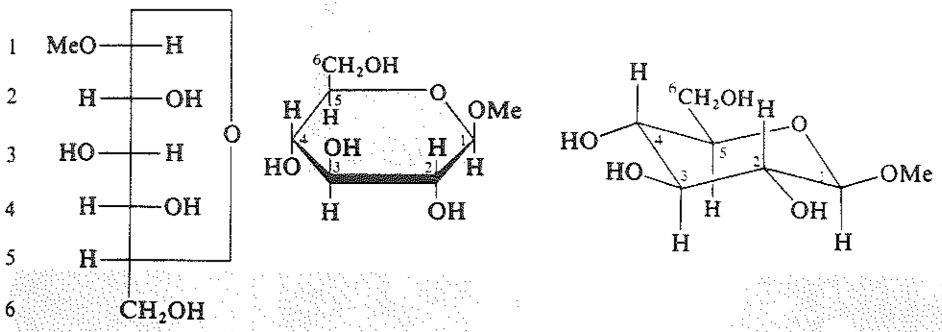
في حين نجد أن الغليكوزيدات كغيرها من الأسيتالات بوجه عام ثابتة تجاه القلويـات. وتعـد الغلوكوزيـدات أيضـاً سكاكر غير مُرجعة نظراً لأنها لا تتحلمه مباشرة إلى ألدهيد مفتوح السلسلة بوساطة القلوي الموجود في كاشف تولانز أو فهلنغ.

أنوميرات الغلوكوزيد:
أسيتالات سكاريدات غير
مرجعة ولا تعاني تدويراً متبدلاً



IVa IVb IVc

α–D–غلوكوزيد المتيل(ن.ا 165°س، [α] = + 158°)



Va Vb Vc

β–D–غلوكوزيد المتيل(ن.ا 107°س، [α] = – 33°)

الشكل 11.34 : البنى الحلقية لـ D– غلوكوزيدات المتيل

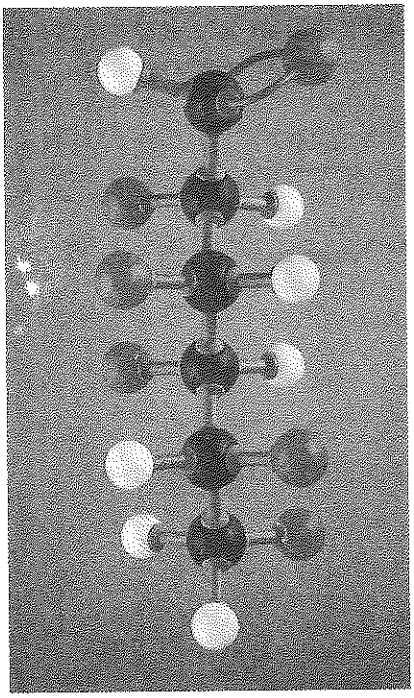
توجد السكاريدات الأحادية الأخرى مثل D–(+)– غلوكوز، في أشكال أنوميرية قادرة على التدوير المتبدل، وعلى التفاعل مع الكحولات معطية غليكوزيدات glycosides أنوميرية.

لقد عرضنا البُنى الحلقية لـ D– غلوكوز و D– غلوكوزيد المتيل بأساليب متعددة ومختلفة: فمثلاً، عرضنا β– D– غلوكوز بالبنية IIIa وIIIb وIIIc. ومن هذه الناحية يجب أن نقنع أنفسنا أن كل هذه التمثيلات الثلاثة تعود لذات البنية وأن التشكيلات حول الذرات C–2 وC–3 وC–4 وC–5 هي ذاتها كما في بُنية السلسلة المفتوحة التي ابتدعها فيشر. مرة ثانية يمكن للنماذج الجزيئية فقط أن تبين لنا واقع هذه العلاقات بصورة حقيقية (الشكل 12.34).

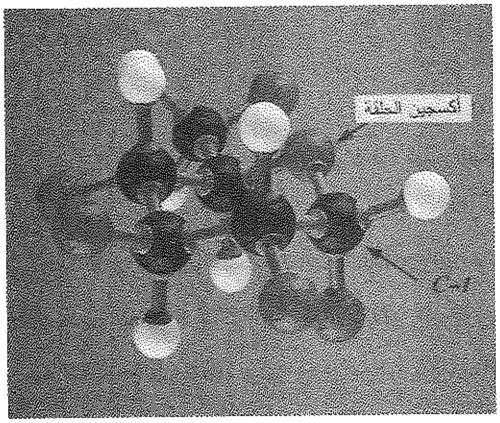
مسألة 21.34 (أ) احسب المقادير النسبية للأشكال α وβ في لحظة التوازن إنطلاقاً من قيم التدوير النوعي لمحاليل مائية نقية من α– وβ –D–(+)– غلوكوز. ومن قيمته بعد التدوير المتبدل (مفترضاً وجود كمية مهملة من الشكل السلسلي المفتوح). (ب) بعد تفحص البنيتين IIc وIIIc. اقترح حجة مقنعة تعلل وجود نسبة مرتفعة من أحد المماكبين. (إرشاد: انظر الفقرة 14.13).

مسألة 22.34 اقترح آلية للتدوير المتبدل المحفز حمضياً لـ D–(+)– غلوكوز مستفيداً مما تعلمته في الفقرتين 7.18، و12.18.

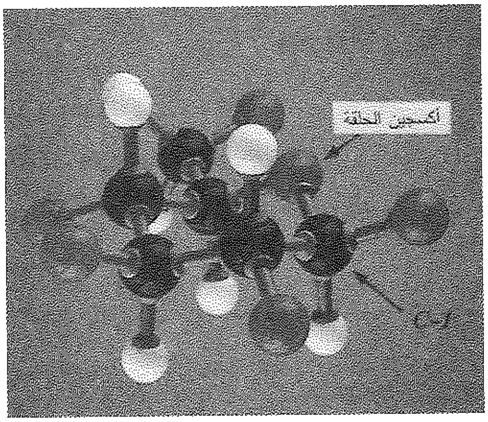
مسألة 23.34 يتفاعل (+)– غلوكوز مع أنهيدريد الأسيتيك معطياً مماكبين من مشتقات خماسي أسيتيل. أي منهما غير قادر على إرجاع كاشف فهلنغ أو تولانز. فسر هذه الحقائق.



(أ)



(ب)



(جـ)

الشكل 12.34 : تحول نموذج السلسلة المفتوح إلى نموذجين حلقيين: (أ) D- غلوكوز بهيئة سلسلة مفتوحة. (ب) α -D- غلوكوز (جـ) β-D- غلوكوز.

من أجل تحويل (أ) إلى (ب) أو (جـ) نربط أكسجين الهيدروكسيل في C-5 إلى كربون الألدهيد في C-1. واعتماداً على أي جانب من جوانب زمرة الكربونيل المُسطحة ونستعمله لربط أكسجين C-5، فإننا نحصل على البنية α (ب) أو البنية β (جـ).

تمثّل الصيغ IIb وIIIb، مثل (ب) (جـ)، الحلقة متمددة على جانبها، لذلك فإن الزمر التي كانت إلى اليمين في نموذج السلسلة المفتوحة (امسك النموذج كما في الشكل 2.34 جـ). تظهر متجهة إلى الأسفل، والزمر التي كانت إلى اليسار في نموذج السلسلة المفتوحة تظهر مُتجهة إلى الأعلى. (يلاحظ عملياً أن زمرة CH_2OH- تتجه نحو الأعلى).

وفي التمثيلات أكثر دقة IIc وIIIc. يُعدل ترتيب هذه الزمر بتجعد الحلقة ذات الأضلاع الستة: يمكن لهذا التجعد أن يظهر في (ب) و(جـ)، وسوف يناقش أيضاً في الفقرة 20.34).

17.34 التشكيل حول C–1   Configuration about C–1

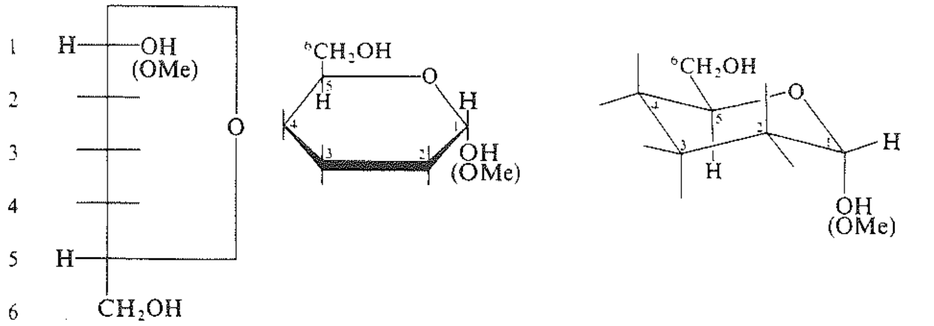
إن معرفة أن للألدوزات وغليكوزيداتها بُنى حلقية يثير فوراً السؤال التالي: ما هو التشكيل حول C–1 في كل من البنى الأنوميرية؟

قدَّم هدسون عام 1909 (من إدارة الصحة العامة في الولايات المتحدة) الاقتراح التالي: في السلسلة D يسمى الفرد ذو التدوير اليميني الأكثر من زوجين الأنوميرات α، β بإسم α ـ D، يُسمى الآخر باسم D–β.

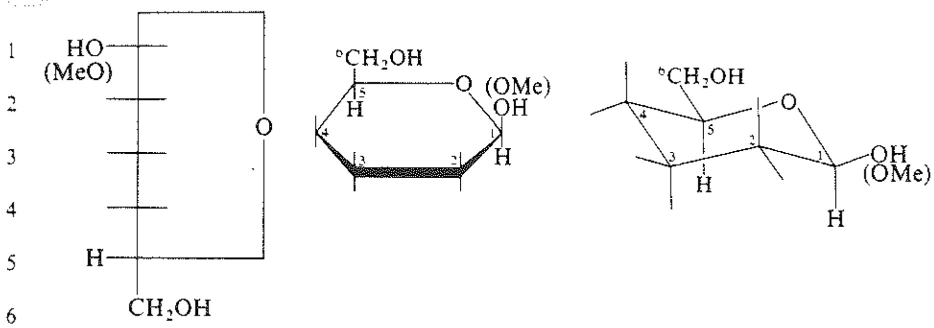
وفي السلسلة L، يسمى الفرد ذو التدوير اليساري الأكثر من مثل ذاك الزوجين. L–α ويسمى الآخر L–β. لهذا فإن متخايل α –D–(+)– غلوكوز هو L–α –(–) ـ غلوكوز.

علاوة على ذلك. تكون الزمرة OH– أو OCH_3– على C–1 إلى اليمين في الأنومير α–D وإلى اليسار في الأنومير D–β كما هو موضح في الشكل 13.34 من أجل الألدوهكسوزات.

(لاحظ أن «إلى اليمين» يقصد بها «إلى الأسفل» في البنية الحلقية).



الأنوميرات–α–D



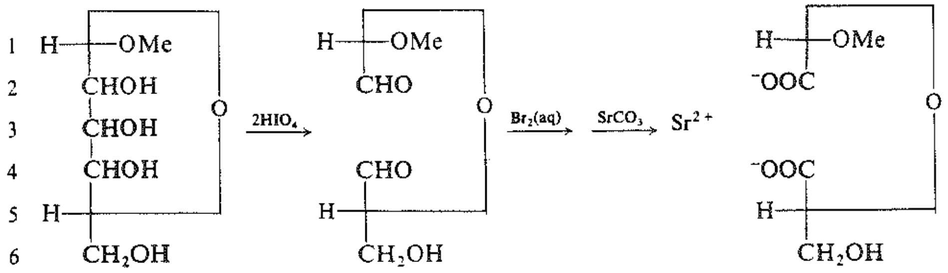
الأنوميرات–β–D

الشكل 13.34 تشكيل أنوميرات الألدوهكسوزات

لقد أُقرت مقترحات هدسون بشكل عام. وعلى الرغم من أنها كانت مرتكزة في الأصل على علامات ظاهرية محددة ولكنها غير مؤكدة بين التشكيل والتدوير الضوئي، إلا أن كافة البراهين تشير إلى أن التشكيلات المنسوبة هي تشكيلات صحيحة. فمثلاً:

يملك α –D– غلوكوز و α –D– غلوكوزيد المتيل نفس التشكيل وكذلك يملك β –D– غلوكوز و β–D– غلوكوزيد المتيل. البرهان: تحرر الحلمهة الأنزيمية لمتيل α–D–غلوكوزيد المتيل مبدئياً α–D– غلوكوز ذا التدوير الأكثر ارتفاعاً، في حين تحرر حلمهة متيل β–D– غلوكوزيد المتيل مبدئياً β–D– غلوكوز.

إن التشكيل حول C-1 هو ذاته في α- غلوكوزيدات المتيل لكافة الـ D- ألدوهكسوزات. البرهان: تعطي هذه المركبات ذات المركب عند الأكسدة بـ HIO_4.



α–غليكوزيد المتيل لأي D–ألدوهكسوز

+ HCOOH

ملح Sr ذاته

تخرب هذه الأكسدة المراكز الكيرالية C-2 وC-3 وC-4، لكن التشكيل حول C-1 وC-5 يبقى مصاناً دون تغيير. فالتشكيل حول C-5 هو ذاته من أجل كافة أعضاء الطائفة D. يمكن الحصول على المنتجات ذاتها من كل هذه الغليكوزيدات فقط إذا كان لها التشكيل ذاته حول C-1.

إن الـ OH- على C-1، هي إلى اليمين في السلسلة α-D، وهي إلى اليسار في السلسلة β-D. البرهان: نتائج التحليل بأشعة X-.

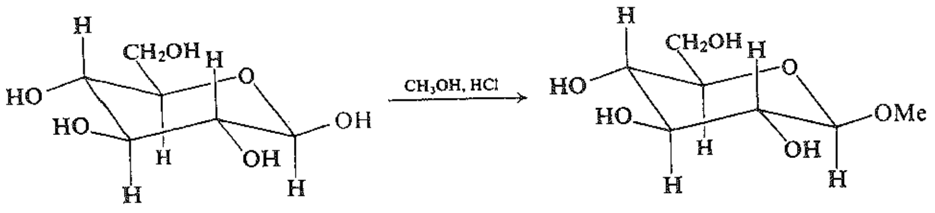
مسألة 24.34 (أ) ما هي المنتجات التي ستتشكل لدى معالجة أملاح السترونسيوم المبينة أعلاه بـ HCl الممدد؟ (ب) استخدمت الأكسدة لهذا النوع من المركبات لإثبات العلاقة التشكيلية بين (+)- غلوكوز و(+)-غليسرألدهيد. كيف جرى ذلك؟

18.34 المتيلة Methylation

قبل أن نتابع دراسة الوجه التالي من بنية D-(+)- غلوكوز، أي تحديد قياس الحلقة، لا بُد لنا أولاً من أن نتعلم قليلاً عن متيلة الكربوهيدرات.

كما نعلم، تقود معالجة -D-(+)- غلوكوز بالميتانول وكلوريد الهيدروجين الجاف إلى الحصول على D- غلوكوزيدات المتيل:

تشكل الأسيتال

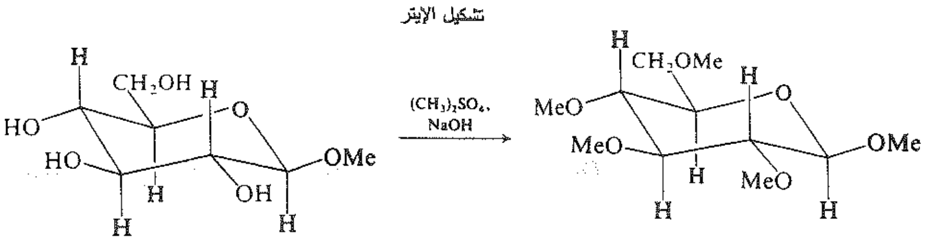


β-D-(+)-غلوكوز والأنومير-α
سكر مرجع

متيل β-D-غلوكوزيد والأنومير-α
سكر غير مرجع

في هذا التفاعل، يتحول الألدهيد (أو بدقة أكثر، مُشتقة نصف الأسيتالي) إلى الأسيتال بالإسلوب العادي.

وتؤدي معالجة D- غلوكوزيد المتيل مع سلفات المتيل وهيدروكسيد الصوديوم بسبب متيلة الأربع زمر OH- المتبقية، ومعطية متيل رباعي -*O*- متيل -D- غلوكوزيد المتيل.



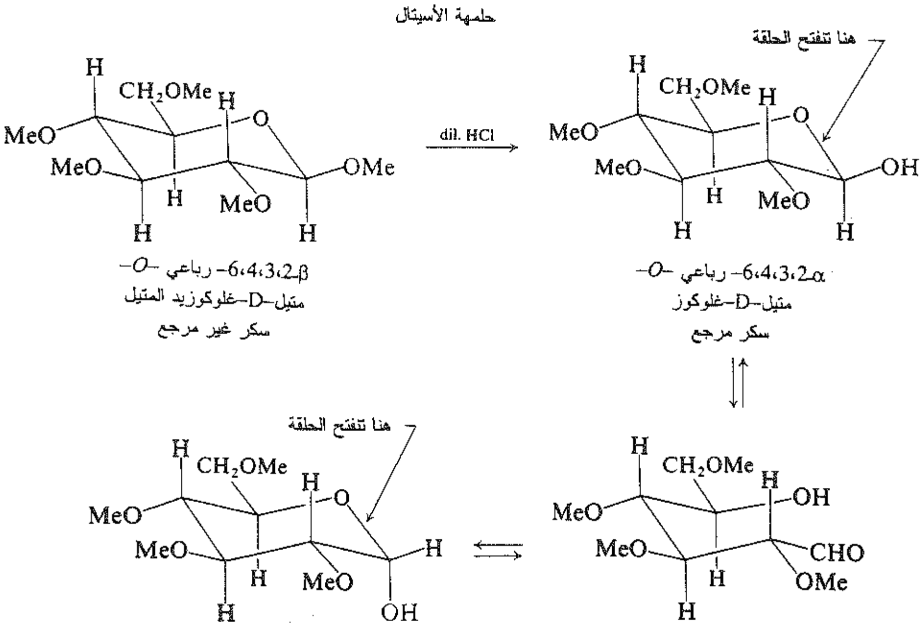
β–D–غلوكوزيد المتيل
سكر غير مرجع

β–6،4،3،2– رباعي –O– متيل–D–غلوكوزيد المتيل
سكر غير مرجع

تشكلت الروابط الإيترية في هذا التفاعل بتحوير اصطناع وليامسن. وهذا الأمر ممكن هنا بسبب الحموضة المرتفعة نسبياً لزمر الـ OH– هذه. (لماذا تكون زمرة OH– هذه أكثر حمضية من تلك الموجودة في الكحول العادي؟).

لدينا الآن زمرة OCH_3– متصلة مع كل ذرة كربون في الكربوهيدرات ما عدا واحدة مرتبطة مع C–1 عبر الارتباط الأسيتالي، فإذا كانت البنية الحلقية السداسية الأضلاع صحيحة، فإنه يوجد على كل ذرة كربون زمرة OCH_3– ما عدا C–5.

تنزع معالجة رباعي –O– متيل –D– غلوكوزيد المتيل بحمض الهيدروكلوريك الممدد زمرة واحدة من زمر OCH_3– فقط، معطية رباعي –O– متيل –D– غلوكوز (الشكل 14.34). إذ أنه في هذه الشروط المعتدلة تتحلمه فقط الرابطة الأسيتالية ذات التفاعلية؛ في حين تبقى الزمر الاربع الأخرى من OCH_3– مثبتة بالروابط الإيترية العادية وغير متأثرة.



β–6،4،3،2– رباعي –O–
متيل–D–غلوكوز
سكر مرجع

الشكل 14.34 : حلمهة غلوكوزيد المتيل

إن ما وصفناه الآن من أجل D– غلوكوز هو متيلة نموذجية للسكاريد الأحادي. تحتوي الكربوهيدرات الممتيلة

بصورة كاملة على كل من الروابط الأسيتالية والروابط الإيترية العادية. إذ تتشكل هذه الروابط بأساليب مختلفة وتحلمه أيضاً في شروط مختلفة أيضاً.

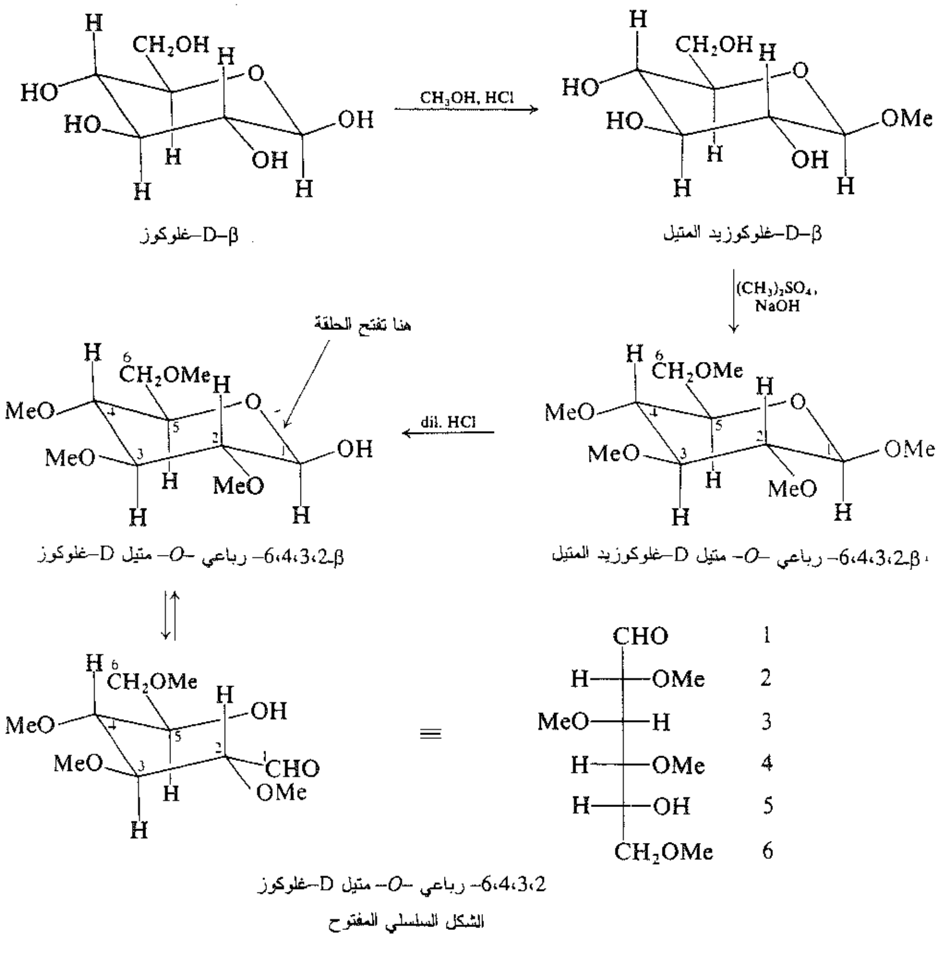
19.34 تعيين قياس الحلقة Determination of ring size

يظهر في البُنى الحلقية التي استعملناها حتى الآن، من أجل α- وβ-D-(+)- غلوكوز والغلوكوزيدات أن الأكسجين يربط لـ C-1 وC-5 معاً؛ أي أن هذه المركبات قد مثلت مشتملة على حلقة ذات ستة أضلاع. ولكن قد يصادف حلقات ذات قياسات أخرى. وبشكل خاص، حلقات خماسية الأضلاع حيث يتصل في أحداها C-1 مع C-4.

ما هو البرهان الذي يؤكد أن هذه المركبات تضم فعلياً حلقة سداسية الأضلاع؟

عندما يعالج β-D- غلوكوزيد المتيل مع سلفات المتيل وهيدروكسيد الصوديوم ثم يحلمه المنتج بحمض الهيدروكلوريك المدد نحصل على رباعي -O- متيل -D- غلوكوز. إن هذا المركب هو نصف أسيتال حلقي، ويوجد في المحلول متوازناً مع نسبة ضئيلة من الشكل السلسلي المفتوح (الشكل 15.34).

تشتمل هذه السلسلة المفتوحة لرباعي -O- متيل -D- غلوكوز على زمرة ألدهيدية وأربع زمر OCH_3-. كما تحتوي أيضاً على زمرة OH- حرة غير ممتيلة على ذرة الكربون C-5 التي كانت أصلاً متضمنة في الحلقة الأسيتالية، إذا كانت الحلقة سداسية الأضلاع صحيحة.

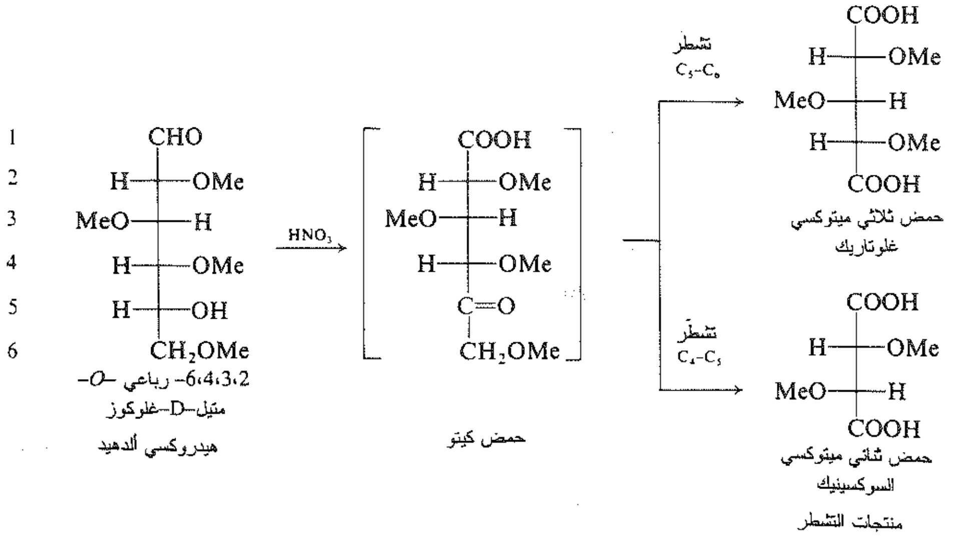


الشكل 15.34 : تعيين قياس الحلقة. متيلة D- غلوكوز المتبوعة بالحلمهة

لقد أصبح تعيين قياس الحلقة أمراً متعلقاً بمعرفة أي ذرة كربون هي التي تحمل زمرة الـ OH– حرة.

ماذا سنتوقع أن يحدث فيما إذا جرت أكسدة رباعي –*O*– متيل –D– غلوكوز بشدة بحمض النتريك؟ ستتأكسد في هذه الشروط زمرة الـ CHO– وزمرة الـ OH– الحرة مشكلة حمضاً كيتونياً. لكن مما نعرفه عن الكيتونات (الفقرة 8.18). لا نتوقع أن تتوقف عملية الأكسدة هنا: إذ لا بد أن يتشطر الحمض الكيتوني على أحد جانبي زمرة الكربونيل.

عملياً، تعطي عملية الأكسدة هذه حمض ثلاثي ميتوكسي الغلوتاريك وحمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك (الشكل 16.34).



الشكل 16.34 : أكسدة 2، 3، 4، 6 ـ رباعي –*O*– متيل –D– غلوكوز

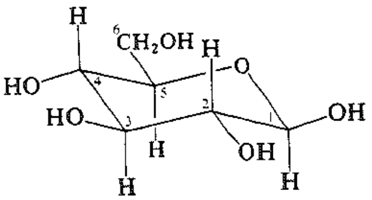
إذ يمكن أن يتشكل فقط مزيجاً من حموض ذات أربع أو خمس ذرات كربون لدى حدوث التشطر على أحد طرفي C–5. لذلك. يجب أن تكون C–5 حاملة لأكسجين الكربونيل في المركب المتوسط intermediate حمض كيتو، وبالتالي تحمل C–5 زمرة الـ OH– الحرة في رباعي –*O*– متيل –D– غلوكوز، مما يستدعي أن تكون C–5 متضمنة في حلقة الأسيتال في الغلوكوزيد الأصلي، إذاً يجب أن يحتوي متيل β–D– غلوكوزيد على حلقة سداسية الأضلاع.

بهذا الأسلوب الذي شرح أعلاه ومن خلال العمل الضخم الذي قام به هاورث W.N.Haworth (من جامعة برمنغهام انكلترا) والذي نال على أثره جائزة نوبل فقد بات مؤكداً أن الحلقة السداسية الأضلاع هي السائدة في غلوكوزيدات الألدوهكسوزات. وتدل براهين من طبيعة أخرى (حلمهة أنزيمية وتحليل بأشعة –X) أن الألدوهكسوزات الحرة، تحتوي أيضاً حلقات سداسية الأضلاع.

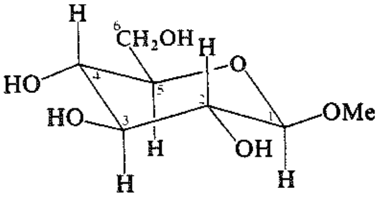
إذا استخدم اسم الكربوهيدرات لإظهار البنية الخاصة بدقة، فلا بد من الإشارة إلى حجم الحلقة. ولهذه الغاية تقدم هاورث Haworth باقتراح تسمى بموجبه الكربوهيدرات باسم يُظهر علاقتها بأحد المركبات الحلقية اللامتجانسة البيران أو الفوران.

البيران الفوران

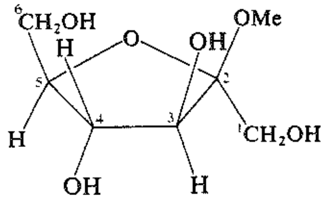
يُعد الغليكوز glycose الحاوي على حلقة ذات ستة أضلاع بيرانوزاً Pyranose وتكون غليكوزيداته هي بيرانوزيدات Pyranosides. أما الغليكوز المشتمل على حلقة ذات خمسة أضلاع فيعد فورانوزاً furanose وتكـون غليكوزيداتـه هـي فورانوزيدات furanosides فمثلاً:



β–D–غلوكوبيرانوز



β–D–غلوكوبيرانوزيد المتيل



β–D–فركتوفورانغرزيد المتيل

مسألة 25.34 يُعرض في الفقرة 17.34. منتجـات الأكسـدة بـ HIO_4 لـ α- غليكوزيـدات المتيـل الـ D–ألدوهكسوزات. ما هي المنتجات التي سنحصل عليها فيما لو احتوت هذه الغليكوزيدات على حلقات خماسية الأضلاع؟

مسألة 26.34 عندما يُمتيل α–L– أرابينوزيد المتيل أو β–D– كسيلوزيد المتيل ويحلمه ومن ثم يؤكسد بحمض النتريك، نحصل في هذه الحالة على حمض ثلاثي ميتوكسي الغلوتاريك. (أ) ما هو حجم الحلقة الذي تستنتجه فيما يخص هذه الألدوبينتوزيدات؟ (ب) اذكر منتجات الأكسدة بـ HIO_4 لكل من هذه الألدوبنتوزيدات.

مسألة 27.34 عندما يُمتيل α–D– فركتوزيد البلوري ويحلمه، ويؤكسد بـ $KMnO_4$ ومن ثم يحمض النتريك نحصل في هذه الحالة على ثلاثي ميتوكسي حمض الغلوتاريك. (أ) ما هو حجم الحلقة الذي تستنتجه فيما يخص هذا 2 – كيتوهكسوزيد؟ (ب) كيف تقارن هذا الحمض مع ذلك الذي حصلت عليه من α–L– أرابينوزيد المتيل؟

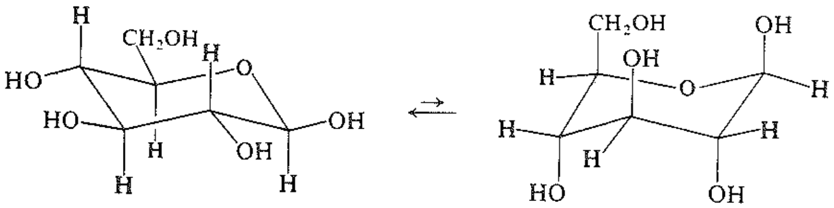
مسألة 28.34 تُحضر عادة بلورات متيل α- وβ–D– غليكوزيدات المتيل التي درسناها باستخدام حمض HCl المتيانولي في الدرجة 120°س. عندما يُمتيل لـ D-(+)- غلوكوز في درجة حرارة الغرفة، نحصل على D- غلوكوزيد المتيل السائل المعروف بـ «γ»- غلوكوزيد. وعندما يُمتيل «γ»- غلوكوزيد ويُحلمه ومن ثم يؤكسد بحمض النتريك نحصل على حمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك. (أ) ما هو حجم الحلقة المتوقع لـ «γ»–غلوكوزيد؟ (ب) هل سيكون حمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك فعالاً أم غير فعال ضوئياً؟ ما هو تشكيله المطلق؟ (جـ) عندما يُمتيل «γ»- غليكوزيد السائل الناتج من D-(-)- فركتوز، ويُحلمه ومن ثم يؤكسد بحمض النتريك. في هذه الحالة نحصل أيضاً على حمض ثنائي ميتوكسي السوكسينيك. كيف تقارن هذا الحمض مع ما حصلت عليه في (ب)؟

20.34 التهايؤ Conformation

لقد تتبعنا حل لغز بنية لـ D-(+)- غلوكوز ومعه بُنى غيره من السكاريدات الأحادية، حتى الوصول في النهاية لحجم الحلقة في العام 1926. وبقي للدراسة وجهاً واحداً وهو التهايؤ الذي أدركت أهميته منذ العام 1950.

يتألف الـ D-(+)- غلوكوز من حلقة البيرانوز السداسية الأضلاع. وبما أن الزاوية الرابطة C–O–C (111°) قريبة جداً من قيمة زاوية رباعي الوجوه أي (109.5°)، فإن الحلقة البيرانوزية لا بُد أن تكون مشابهة تماماً لحلقة حلقي الهكسان (الفقرة 14.13). إذ يجب أن تكون متجعدة، وموجودة بتهايؤات الكرسي، لإنقاص الالتواء وإجهاد فاندرفالس بتفضيل أكثر من تهايؤات القارب المفتول. وقد أظهر التحليل بأشعة –X صحة هذا الاستنتاج.

لكن توجد إمكانية لتهايؤين الكرسي للأنومير D-(+)- غلوكوبيرانوز: فمثلاً الهيئة I وII من أجل D-(+)- غلوكوبيرانوز.



I
أكثر استقراراً:
كافة الزمر الضخمة استوائية

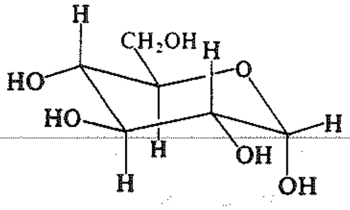
II
أقل استقراراً:
كافة الزمر الضخمة محورية

β-D-(+)- غلوكوبيرانوز

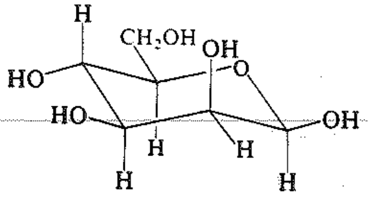
أي من هذين التهايؤين هو الأكثر استقراراً، وبأي هيئة تقضي الجزيئات معظم أوقاتها؟ يبدو أن الجواب واضحاً، في حالة D-(+)- غلوكوبيرانوز: ففي التهايؤ I تشغل كافة المتبادلات الضخمة (CH_2OH– وOH–) الأوضاع الاستوائية الفسيحة، وبالتأكيد تكون أكثر استقراراً من التهايؤ II، الذي تكون فيه كافة الزمر الضخمة منحشرة في أوضاع محورية. ومرة ثانية، يُظهر التحليل بأشعة –X صحة هذه الاستنتاجات. (انظر الشكل 12.34 جـ).

ماذا تستطيع أن تقول عن α -D-(+)- غلوكوز وغيره من الألدوهكسوزات؟ لقد بحث ريفز R.E.Reeves (آنذاك كان في مختبر البحث الأقليمي لجنوب الولايات المتحدة) هذه المسألة بإسهاب عبر دراسته لمعقداتها النحاسية.

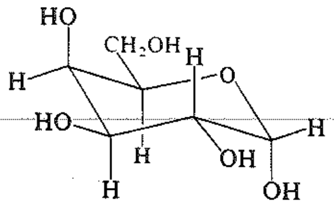
عموماً، إن التهايؤ الأكثر استقراراً هو ذلك التهايؤ الذي تشغل فيه الزمرة الأكثر ضخامة CH_2OH الوضعية الاستوائية. فمثلاً:



III
α-D-غلوكوبيرانوز
تهايؤ مستقر

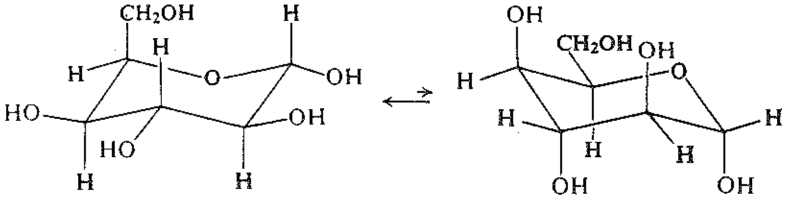


IV
β-D-مانوبيرانوز
تهايؤ مستقر



V
α-D-غالاكتوبيرانوز
تهايؤ مستقر

وفي حالة نادرة، يمكن لزمرة CH_2OH– أن تحشر بصورة قسرية في الوضعية المحورية من أجل السماح لعدد من زمر الـ OH– لشغل الأوضاع الاستوائية. فمثلاً:



أكثر استقراراً
أربع زمر OH استوائية
زمرة واحدة CH2OH–محورية

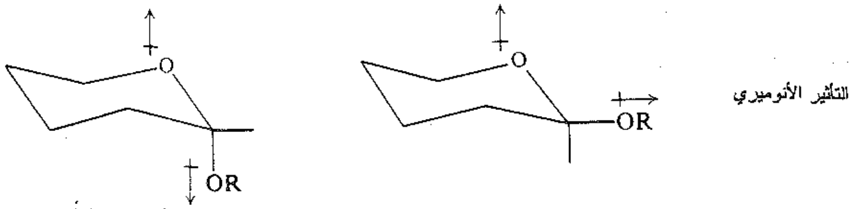
أقل استقراراً
أربع زمر OH محورية
زمرة واحدة CH_2OH–استوائية

α–D–يودوبيرانوز

نلاحظ أنه من بين كافة الـ D– الألدوهكسوزات يبرز β –D–(+)– غلوكوز ليكون قادراً على التهايؤ بشكل تشغل فيه كل زمرة ضخمة الوضعية الاستوائية. إنها لمصادفة نادرة أن يكون أيضاً β –D–(+)– غلوكوز المركب العضوي الأكثر انتشاراً في الطبيعة.

يُعد β –D–(+)– غلوكوز أداة مرجعية ملائمة في رسم الصيغ البنيوية أو في صنع نماذج الألدوهكسوزات. إذ نرسم الحلقة كما هي مبينة في I، بحيث تكون C–1 متجهة إلى الأسفل وC–4 إلى الأعلى والأكسجين إلى اليمين من الزاوية الخلفية، ثم نرتب كل زمر OH– وزمرة الـ CH_2OH– في أوضاع استوائية. ونرسم بُنى الألدوهكسوزات الأخرى من الطائفة D– فحسب مع الأخذ بالحسبان تمايزهم عن I. لذلك يختلف α –D–(+)– غلوكوز (III) في التشكيل عند C–1: ويختلف β–D– مانّوز (IV) في التشكيل عند C–2؛ ويختلف α–D– غالاكتوز (V) في التشكيل عند C–1 و–4. وبالطبع، تكون المركبات من العائلة L أخيلة المركبات السابقة في المرآة.

تميل الزمر الضخمة أيضاً في البيرانوزات الممتيلة والمؤستلة، لشغل الأوضاع الاستوائية، باستثناء عام واحد: إذ تميل زمرة ميتوكسي أو أسيتوكسي في C–1 لأن تكون محورية. ويعزى هذا التأثير الأنوميري anomeric effect للتنافر القائم بين ثنائيات القطب المرتبطة مع الأكسجين على C–1 وأكسجين الحلقة.



أكثر استقراراً

كما هو متوقع من أجل التأثيرات المتبادلة بين ثنائي القطب ـ ثنائي القطب يضعف التأثير الأنوميري بإزدياد قطبية المذيب (الفقرة 10.13) فمن أجل السكاكر الحرة المذابة في الماء. يكون التأثير الأنوميري عادة مُرجحاً بسبب عوامل أخرى؛ فمثلاً، يوجد D– غلوكوز بصورة سائدة كأنومير β مع زمرة OH– على C–1 في الوضع الاستوائي.

مسألة 29.34 ارسم التهايؤ الأكثر استقراراً الذي تتوقعه لـ

(أ) β –D– أللوبيرانوز

(ب) β –D– غولوبيرانوز

(جـ) β –D– كسيلوبيرانوز

(د) α –D– أرابينوبيرانوز

(هـ) β – L– (−) – غلوكوبيرانوز

(و) β –D– (−) – فركتوبيرانوز

مسائل

1. اكتب البنى والاسم، حيثما أمكن، للمنتجات الرئيسة لتفاعل (إن وجد) D–(+)–غالاكتوز مع:

(أ) هيدروكسيلامين

(ب) فنيل هيدرازين

(جـ) ماء البروم

(د) HNO_3

(هـ) HIO_4

(و) أنهيدريد الأسيتيك

(ز) CH_3OH، HCl

(ح) CH_3OH، HCl، ثم $(CH_3)_2SO_4$، $NaOH$

(ط) كواشف (ح) ثم HCl ممدد

(ي) كواشف (ح) و (ط) ثم أكسدة شديدة

(ك) H_2، Ni

(ل) $NaBH_4$

(م) CN^-، H^+، ثم حلمهة، ثم مول واحد من $NaBH_4$

(ن) H_2، Ni، ثم أكسدة للوصول إلى حمض أحادي الكربوكسيليك

(س) Br_2 (محلول مائي)، ثم بيريدين، ثم H^+، ثم Na(Hg)، CO_2

(ع) فنيل هيدرازين، ثم بنزألدهيد، H^+

(ف) كواشف (ط)، ثم إرجاع لمركب أحادي الكربونيل

(ص) Br_2 (محلول مائي)، ثم $CaCO_3$، ثم H_2O_2، Fe^{3+}

(ق) كاشف (ع)، ثم NaOH

(ر) CH_3OH، HCl، ثم HIO_4

(ش) كواشف (ر)، ثم Br_2 (محلول مائي)، ثم HCl ممدد

2. اكتب معادلات تبين كيف يمكن أن يحوّل D–(+)–غلوكوز الى:

(أ) β–D–غلوكوزيد المتيل

(ب) β–2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–غلوكوزيد المتيل

(جـ) 2،3،4،5–رباعي–*O*–متيل–D–غلوكوز

(د) D–مانّوز

(هـ) L–غولوز

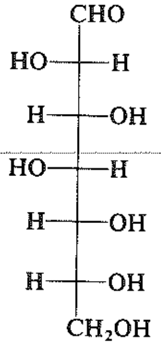
(و) D–أرابينوز

(ز) حمض ميزوالطرطريك

(ح) سداسي–*O*–أسيتيل–D–غلوسيتول

(ط) D–فركتوز

(ي)



3. ارسم الصيغ الكيميائية الفراغية للمنتجات A وحتى O، واكشف عن أي من الألدوزات E، ′E، F، H، I، ′I، N، O ذات صلة:

(أ) بصورة أساسية ميزو $ClCH_2CHO + BrMgC\equiv CMgBr + OHCCH_2Cl \longrightarrow A(C_6H_8O_2Cl_2)$

ميزو-A + KOH $\longrightarrow$ ثنائي إيبوكسيد $B(C_6H_6O_2)$

$B + H_2O, OH^- \longrightarrow C(C_6H_{10}O_4)$

$C + H_2, Pd/CaCO_3 \longrightarrow D(C_6H_{12}O_4)$

D + $KMnO_4$ ممدد وبارد $\longrightarrow$ E و ′E (كلاهما $C_6H_{14}O_6$)

D + بيروكسي حمض الفورميك $\longrightarrow F(C_6H_{14}O_6)$

$C + Na, NH_3 \longrightarrow G(C_6H_{12}O_4)$

G + $KMnO_4$ ممدد وبارد $\longrightarrow H(C_6H_{14}O_6)$

G + بيروكسي حمض الفورميك $\longrightarrow$ I و ′I (كلاهما $C_6H_{14}O_6$)

(ب) 4-بنتين-1،2،3-تري اول، $J(C_5H_8O_3) \longrightarrow HCO_2OH$ + مفروق-2-بنتن-4-ين-1-ول

J + ثم، أنهيدريد الأسيتيك $Pd/CaCO_3 + H_2 \longrightarrow K(C_{11}H_{16}O_6)$

$K + HOBr \longrightarrow$ L و M (كلاهما $C_{11}H_{17}O_7Br$)

L + حلمهة $\longrightarrow N(C_5H_{12}O_5)$

M + حلمهة $\longrightarrow$ تحوير راسيمي $O(C_5H_{12}O_5)$

(جـ) اكتب مخططاً تفاعلياً لاصطناع كل من أريتريتول و LD—تريتول انطلاقاً من 2-بوتين-1،4-ديول.

(د) يحضر 2-بوتين-1،4-ديول (في الأعلى) بتفاعل الأسيتيلين مع الفورم ألدهيد تحت الضغط. ما هو نوع هذ التفاعل؟

4. عندما يطعَم كلب بالبورنيول borneol (ROH) تُطرح هذه المادة السامة كمركب P، $C_6H_9O_6$–OR، حيث تمثل R زمرة البورنيل. لا يرجع المركب P محلول بنديكيت. وهو يتفاعل مع المحلول المائي لـ $NaHCO_3$ محرراً غازاً. وتعطي معالجة P مع حمض مائي مركب البورنيول (ROH) وحمض D-غلوكورونيك (الجدول 1.34) الذي يؤكسد بماء البروم معطياً حمض D-غلوكاريك. ما هي بنية المركب P؟

5. وجد أن سرعة أكسدة السكاريدات المرجعة بأيون النحاسيك متناسباً طرداً مع السكر و $[OH^-]$ لكنه لا يعتمد على $[Cu^{2+}]$. ماذا تقترح الحركية الكيميائية فيما يخص آلية الأكسدة هذه؟

6. يعطي غليكوزيد المتيل Q تحت تأثير الأكسدة بـ HIO_4 نفس المنتج (المبين في الفقرة 17.34) وكالذي يحصل عليه من α-غليكوزيدات المتيل لِـ D-الدوهكسوزات، على أي حال فإن هذه الأكسدة تستهلك مولاً واحداً فقط من HIO_4 ولا تعطي حمض الفورميك.

(أ) كم هو عدد ذرات الكربون الموجودة في Q، وما هو حجم الحلقة؟

(ب) أي من ذرات الكربون تعرف تشكيلها؟

(جـ) عندما يمتيل Q ويحلمه ويؤكسد بعنف، فإن الحمض ثنائي الكربوكسيليك الذي حصلت عليه هو ثنائي-*O*-متيل الإتير لحمض (–)-طرطريك. ما هي البنية الكاملة لمركب Q؟ وما هو تشكيله؟

7. وجد الساليسين salicin، $C_{13}H_{18}O_7$ في الصفصاف (salix الذي اشتق منه اسم ساليسيليك salicylic)، وتعطي حلمهته بوساطة الإيمولسين D–غلوكوز والساليجنين saligenin، $C_7H_8O_2$. الساليسين غير قادر على إرجاع كاشف تولانز. ولكن تعطي أكسدته بحمض النتريك مركباً يمكن حلمهته إلى D–غلوكوز وساليسيل ألدهيد.

تقود متيلة الساليسين إلى الحصول على خماسي متيل الساليسين، الذي يعطي لدى حلمهته 2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–غوكوز.

ما هي بنية الساليسين؟

8. يرجع بيو–اينونوز bio-inonose، $C_6H_{10}O_6$، وهو كربوهيدرات غير فعال ضوئياً، محلول بنديكيت، لكنه لا يتفاعل مع ماء البروم. وهو يرجع إلى R، S، من الصيغة $C_6H_{12}O_6$. تؤكسد مركبات R و S بوساطة HIO_4 معطية ستة مولات من HCOOH، وتتفاعل مع أنهيدريد الأسيتيك معطية منتجات من الصيغة $C_{18}H_{24}O_{12}$. وتؤدي الأكسدة العنيفة لبيو–إينونوز إلى الحصول على حمض LD–إيداريك DL-idaric acid(وهو حمض ثنائي الكربوكسيليك من إيدوز) ذات ست ذرات كربون فقط.

ما هي بنية بيو–اينونوز؟ وما هما البنيتان R و S؟

9. الكثير مما هو معروف عن الاصطناع الضوئي قد اكتُشِف بتعيين مصير ثنائي أكسيد الكربون $^{14}CO_2$ المشع. لقد وجد الـ ^{14}C في عدد كثير من المنتجات بما فيها الغلوكوز والفركتوز والسكاروز. ولقياس النشاط الإشعاعي لكل ذرة كربون في جزيء معين يعمد إلى تدرّك الجزيء إلى شظايا كل منها ذات ذرة كربون واحدة.

تحدث مبيناً من أي موقع أو مواقع في الجزيء تأتي كل من المنتجات التالية المحتوية على ذرة كربون واحدة.

بين كيف يمكن معرفة فاعلية ذرة الكربون في كل موقع.

(أ) غلوكوز $\xrightarrow{\text{تدرك روف}}$ CO_2 + أرابينوز $\xrightarrow{\text{تدرك روف}}$ CO_2

غلوكوز + HIO_4 ⟵ HCHO

غلوكوز + CH_3OH، HCl، ثم HIO_4 ⟵ HCOOH

غلوكوز $\xrightarrow{\text{لاكتوباسيلوس كازئه}}$ 2 حمض اللاكتيك (زمرتا الكربوكسيل هما C–3 و C–4)

$\downarrow KMnO_4$

$$CO_2 + CH_3CHO \xrightarrow{NaOI} CHI_3 + HCOOH$$

(ب) ريبولوز (2–كيتوبنتوز) + HIO_4 ⟵ $HCHO + 2HCOOH + HOCH_2COOH$

ريبولوز + H_2، Pt، ثم HIO_4 ⟵ $3HCOOH + 2HCHO$

ريبولوز + $C_6H_5NHNH_2$ ⟵ ريبوزازون

ريبوزازون + HIO_4 ⟵ $HC{=}NNHC_6H_5$ / $C{=}NNHC_6H_5$ / CHO + HCOOH + HCHO

10. الحموض النووية، وهي بوليميرات تتألف من وحدات نوكليوتيدية، وتقوم بضبط الصفات الموروثة على المستوى الجزيئي. لقد حُددت بنى النوكليوتيدات وفق الأسلوب التالي، كما هو موضح من أجل حمض الأدينيليك adenylic acid، الذي عُزل من خلايا الخميرة.

تعطي حلمهة حمض الأديلينيك جزيئاً واحداً من كل من الأساس الحلقي اللامتجانس، والسكر T، وحمض الفوسفوريك. يدعى الأساس الأدينين، وسوف يعبَّر عنه بالرمز R_2NH. ويكون لحمض الأدينيليك الصيغة المجملة $R_2N–C_5H_8O_3–OPO_3H_2$.

السكر T هو يساري التدوير وله الصيغة المجملة $C_5H_{10}O_5$، وهو يرجع كاشف تولانز ومحلول بنديكيت. يؤكسَد T بماء البروم معطياً مركباً ($C_5H_{10}O_6$) فعالاً ضوئياً. يشكل T أوزازوناً يطابق الأوزازون المستحصل عليه من بنتوز آخر. (–)-U. ويقود تدرّك (–)-U المتبوع بالأكسدة بحمض التريك إلى الحصول على مركب $C_4H_6O_6$ غير الفعال ضوئياً.

(أ) ما هو المركب T؟

تعطي الحلمهة الحمضية المعتدلة لحمض الأدينيليك الأدينين وفوسفات المركب T، $C_5H_9O_4–OPO_3H_2$. ويؤدي إرجاع هذا المشتق الفوسفاتي بـ Pt/H_2 إلى الحصول على المركب V، $C_5H_{11}O_4–OPO_3H_2$، غير الفعال ضوئياً. في حين تعطي حلمهة V مركباً W، $C_5H_{12}O_5$، غير فعالاً ضوئياً يتفاعل مع أنهيدريد الأسيتيك معطياً مركباً X، $C_{15}H_{22}O_{10}$، غير فعال ضوئياً أيضاً.

(ب) ما هي بنية فوسفات المركب T؟

لا يستطيع حمض الأدينيليك إرجاع كاشف تولانز أو محلول بنديكت. وعندما يحلمه حمض الأدينيليك بحضور محلول الأمونيا يعطي حمض الفوسفوريك ونوكليوزيد الأدينوزين. وتؤدي معالجة الأدينوزين بسلفات المتيل و NaOH والمتبوعة بحلمهة حمضية إلى الحصول على المركب Y، الذي هو منتج متيلة المركب T. يملك المركب Y الصيغة المجملة $C_8H_{16}O_5$. تعطي الأكسدة العنيفة لـ Y حمض 2،3-ثنائي-*O*-متيل ميزو الطرطريك دون الحصول على شظايا أكثر ضخامة. يظهر اصطناع الأدينوزين أن ذرة النتروجين مرتبطة مع ذرة الكربون في المركب T؛ كما يظهر أيضاً أن لـ T التشكيل -β.

(جـ) أعط بنية لحمض الأدينيليك مستخدماً R_2NH لوحدة الأدينين.

تحقق من إجابتك بمراجعة الشكل 10.36.

11. اكتب الصيغ البنيوية للمركبات من Z إلى II. وتحدث عن إسهام كل معلومة من (أ) و (ب) و (جـ) ... إلخ فيما يخص بنيتي Z و AA.

(أ) D-غلوكوز $+ CH_3COCH_3, H_2SO_4 \longrightarrow Z(C_{12}H_{20}O_6) + AA(C_9H_{16}O_6)$

Z أو $AA + H_2O, OH^- \longrightarrow$ لا يجري تفاعل

$Z \xrightarrow{H_2O,H^+} AA \xrightarrow{H_2O,H^+}$ D-غلوكوز $+ CH_3COCH_3$

إلى أي صنف من المركبات ينتمي Z و AA؟

(ب) Z أو AA + محلول بنديكت $\longrightarrow$ لا يجري تفاعل

(جـ) $Z + (CH_3)_2SO_4, NaOH \longrightarrow BB(CH_{13}H_{22}O_6)$

$$BB + H_2O, H^+ \longrightarrow CC(C_7H_{14}O_6)$$

$$CC + C_6H_5NHNH_2 \longrightarrow DD \text{ (أوزازون)}$$

(د) $$AA + (CH_3)_2SO_4, NaOH \longrightarrow EE(C_{12}H_{22}O_6)$$

$$EE + H_2O, H^+ \longrightarrow FF(C_9H_{18}O_6)$$

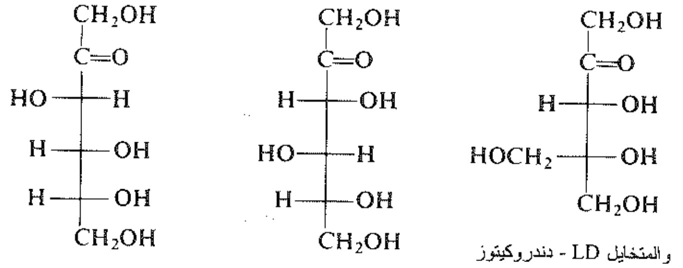
$$FF + C_6H_5NHNH_2 \longrightarrow GG \text{ (أوزازون)}$$

(هـ) $FF + (CH_3)_2SO_4, NaOH \longrightarrow$ 2،3،5،6–رباعي–O–متيل–D–غلوكوفورانوز

(و) $$CC + HNO_3 \longrightarrow HH(C_6H_{10}O_7)$$

(ز) $CC + HCN$ ، ثم $H_2O,\ H^+ \longrightarrow II$ (δ–لاكتون)

12. لدى معالجة D–غليسرألدهيد أو ثنائي هيدروكسي الأسيتون $HOCH_2COCH_2OH$، بأساس نحصل على مزيج من المركبات التالية:



D–فركتوز   D–سوربوز   والمتخايل LD - دندروكيتوز

اقترح آلية ممكنة لهذا التفاعل. (إرشاد: انظر الفقرة 6.34. أحصِ عدد ذرات الكربون في المواد المتفاعلة والمنتجات، خذ بالحسبان الكاشف المستخدم.

13. تتميز حلمهة D–غلوكوز–1–فوسفات في حمض ممدد عن حلمهة الإسترات الألكيلية المعتادة من النموذج ($ROPO_3H_2$) بنقطتين فهي سريعة بصورة غير عادية، وتجري مترافقة بتشطر في رابطة كربون ـ أكسجين. هل باستطاعتك اقتراح تفسير لسلوكها غير الاعتيادي؟

14. درسنا في الفصل 17 علاقات محددة بين طيف NMR وتهايؤات الحلقات سداسية الأضلاع: ففي المسألتين 11 و 12 (من مسائل نهاية الفصل 17) نرى أن بروتوناً معطى يمتص في المنخفض عندما يكون في الوضعية الاستوائية أفضل مما يحدث عندما يكون في الوضعية المحورية: ولوحظ في الفقرة 14.17، إن قيمة ثابت التزاوج J، بين البروتونات المضادة (محوري، محوري) أكبر من قيمته بين البروتونات اليسارية (محوري، استوائي أو استوائي، استوائي). لقد جرى تمييز هذه العلاقات أول مرة في دراسة الكربوهيدرات التي قام بها لوميو Lemieux، وكان أول من اعتمدها (الفقرة 5.35).

(أ) في طيف NMR للألدوبيرانوزات ومشتقاتها، تصادف إشارة بروتون واحد في حقول أخفض من أي بروتونات أخرى. أي البروتونات هو ذلك البروتون، ولماذا؟

(ب) تظهر في طيف NMR ذرتا الحقل الأدنى لـلأنومرين من D–رباعي–O–أسيتيل كسيلوبيرانوز كما يلي:

الأنومير JJ: الثنائية، δ 5.39، $J = 6$ هرتز

الأنومير KK: الثنائية، δ 6.03، J = 3 هرتز

حدد هوية كل من JJ و KK، أي وضح أي منهما هو الأنومير α وأي منهما هو الأنومير β. اشرح إجابتك.

(جـ) أجب على (ب) من أجل أنوميرات D–رباعي–*O*–أسيتيل ريبوبيرانوز:

الأنومير LL: الثنائية، δ 5.72، J = 5 هرتز

الأنومير MM: الثنائية، δ 5.82، J = 2 هرتز

(د) خذ بالحسبان شفعين من الأنوميرات: NN مع OO، و PP مع QQ. وليكن الشفع الأول هو أنوميري D–خماسي–*O*–أسيتيل غلوكوبيرانوز، والشفع الآخر هو أنوميري D–خماسي–*O*–أسيتيل مانوبيرانوز.

الأنومير NN: الثنائية، δ 5.97، J = 3 هرتز

الأنومير OO: الثنائية، δ 5.68، J = 3 هرتز

الأنومير PP: الثنائية، δ 5.54، J = 8 هرتز

الأنومير QQ: الثنائية، δ 5.99، J = 3 هرتز

حدد هوية كل من NN و OO و PP و QQ. اشرح إجابتك.

15. يصادف السكر النادر (–)ميكاروز mycarose–(–)كجزء من جزيئات العديد من المضادات الحيوية. استخدم الدليل التالي، واستنبط بنية وتشكيل الميكاروز وتشكيله.

(I) لاكتون من $CH_3CH(OH)CH{=}C(CH_3)CH_2COOH$ $\xrightarrow{\text{هدركسلة - مفاضدة}}$ $RR(C_7H_{12}O_4)$

$RR + KBH_4$ ⟵ (±)–ميكاروز

(II) في طيف NMR لـ (–)–ميكاروز لعدد من مشتقاته. يساوي ثابت التزاوج بين البروتون C–4 والبروتون C–5 القيمة 9.5 ـ 9.7 هرتز.

(III) ميكاروزيد المتيل + HIO_4 ⟵ $SS(C_8H_{14}O_4)$

$SS + KMnO_4$ بارد ⟵ $TT\ (C_8H_{14}O_5)$

TT $\xrightarrow{\text{حلمهة}}$ حمض L– اللاكتيك

(أ) بإهمال الكيمياء الفراغية، ما هي بنية الميكاروز؟

(ب) ما هي التشكيلات النسبية الموجودة حول C–3 و C–4؟ وحول C–4 و C–5؟

(جـ) ما هو التشكيل المطلق لـ C–5؟

(د) ما هو التشكيل المطلق لـ (–)–ميكاروز؟ ولأي طائفة، D أم L، ينتمي؟ وبأي تشكيل يوجد بصورة مفضّلة؟

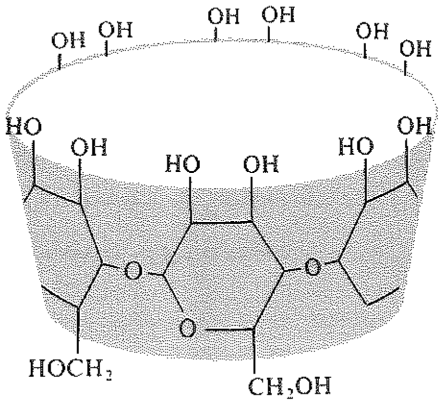
(هـ) يستطيع (–)–ميكاروز أن يتحول إلى أنوميرين من ميكاروزيدات المتيل. وتظهر ذروة الحقل الأدنى في الطيف NMR، لواحد من الأنوميرين كثلاثية ذات J = 2.4 هرتز. أي من الأنوميرين α أو β يحتمل أن يكون كذلك؟

ماذا تتوقع أن تشاهد في طيف NMR للأنومير الآخر؟

(و) تظهر ذروة الحقل الأدنى في طيف NMR لـ (–)–ميكاروز الحر، (1H) كثنائيتين لهما J = 9.5 و

2.5 هرتز. أي من الأنوميرين α أو β للميكاروز يحتمل أن يمثل ذلك؟

16. كيف تفسر الحقائق التالي: (أ) يسود في المزيج التوازني لـ α-D-غلوكوزيد المتيل و β-D-غلوكوزيد المتيل، الأنومير α. (ب) تشغل ذرتا الكلور في التهايؤ الأكثر استقراراً لـ مفروق-2،5-ثنائي كلورو-1،4-ديوكسان، المواضع المحورية.



35

الكربوهيدرات II. السكاريدات الثنائية والسكاريدات المتعددة

Carbohydrates II. Disaccharides and Polysaccharides

1.35 السكاريدات الثنائية Disaccharides

السكاريدات الثنائية هي تلك الكربوهيدرات التي تتشكل من وحدتين من السكاريدات الأحادية. وتعطي حلمهة جزيء من السكاريد الثنائي جزيئين من السكاريد الأحادي.

سندرس أربعة من السكاريدات الثنائية هي (+)- **مالتوز** (سكر الشعير)، و (+)-**سيللوبيوز**، و (+)-**لاكتوز** (سكر الحليب)، و (+)-**سكروز** (سكر القصب أو الشمندر السكري). وسنركز اهتمامنا كما في حالة السكاريدات الأحادية. على دراسة بنية هذه الجزيئات: على السكاريدات الأحادية التي يتشكل منها السكاريد الثنائي، وكيف ترتبط هذه السكاريدات الأحادية مع بعضها. في عملنا هذا سنبحث أيضاً إلى حد ما في خواص السكاريدات الثنائية.

2.25 (+)-مـالتوز (+)-Maltose

يُحصل على (+)-المالتوز بالحلمهة الجزئية المائية للنشاء في الوسط الحمضي، مع غيره من منتجات الحلمهة. ويتشكل (+)-المالتوز أيضاً بمرحلة واحدة من عملية تخمير النشاء بهدف الحصول على الكحول الإيتيلي: وفي هذه الحالة تُحفَّز عملية الحلمهة بأنزيم **دياستاز**، الذي يوجد في الشعير (الشعير النابت).

دعنا ننظر إلى بعض الحقائق التي استنتجت منها بنية (+)-المالتوز.

يملك (+)-المالتوز الصيغة الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$. وهو يرجع كاشفي تولانز وفهلنغ. وهو بالتالي سكاريد مرجع. يتفاعل المالتوز مع الفنيل هيدرازين معطياً الأوزازون $C_{12}H_{20}O_9(=NNHC_6H_5)_2$. ويتأكسد بماء البروم مشكلاً حمضاً أحادي الكربوكسيليك $(C_{11}H_{21}O_{10})COOH$، وهو **حمض المالتوبيونيك**. يوجد (+)-المالتوز بشكلين: ألفا ($[\alpha] = +168°$) وبيتا ($[\alpha] = +112°$) اللذان يخضعان للتدوير المتبدل في المحلول (في التوازن $[\alpha] = +136°$).

تشير كل هذه الحقائق إلى الشيء ذاته أي: يحتوي (+)-المالتوز على زمرة الكربونيل التي توجد بشكل تفاعلي نصف أسيتالي، كما في السكاريدات الأحادية التي سبق أن درسناها. فهي تحتوي فقط على زمرة كربونيل واحدة

«حرة»، نظراً أنه: (أ) يتضمن الأوزازون فقط باقيتين من الفنيل-هيدرازين، و(ب) تعطي الأكسدة بماء البروم حمضاً أحادي الكربوكسيليك فقط.

يتحول (+)-المالتوز كلياً إلى D-(+)-غلوكوز عندما يحلمه في المحلول الحمضي، أو عندما يعالج بأنزيم **المالتاز** (من الخميرة). مما يشير إلى أن (+)-المالتوز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) يتألف من وحدتين من D-(+)-غلوكوز متحدتين معاً بطريقة ما مع فقدان جزيء ماء واحد:

$$2C_6H_{12}O_6-H_2O=C_{12}H_{22}O_{11}$$

تعد حلمكهة الغليكوزيدات بوساطة الحموض مميزة لها، فهي تعطي زمرة مرجعة جديدة (جزيئان مرجعان من D-(+)-غلوكوز عوضاً عن جزيء (+)-مالتوز واحد). في حين تميز الحلمهة بأنزيم المالتاز الغلوكوزيدات **ألفا**. فالغلوكوزيد هو أسيتال، يتشكل بتفاعل الكحول مع زمرة الكربونيل في الكربوهيدرات (الفقرة 16.34). إن الكحول المقصود في هذه الحالة يمكن أن يكون فقط جزيئاً ثانياً من D-(+)-غلوكوز. نستنتج من ذلك أن (+)-المالتوز يحوي على وحدتي من D-(+)-غلوكوز متحدتين برابطة ألفا غلوكوزيدية تنشأ من الارتباط بين زمرة الكربونيل التابعة لإحدى وحدتي D-(+)-غلوكوز مع زمرة OH- من الوحدة الأخرى.

يبقى أمامنا سؤالان: أي زمرة من زمرة الـ OH- متورطة في الارتباط؟ وما هي مقاسات الحلقات في وحدتي D-(+)-غلوكوز؟ تعطى الإجابات عن هذين السؤالين بتسلسل الأكسدة والمتيلة، والحلمهة المبينة في الشكل 1.35.

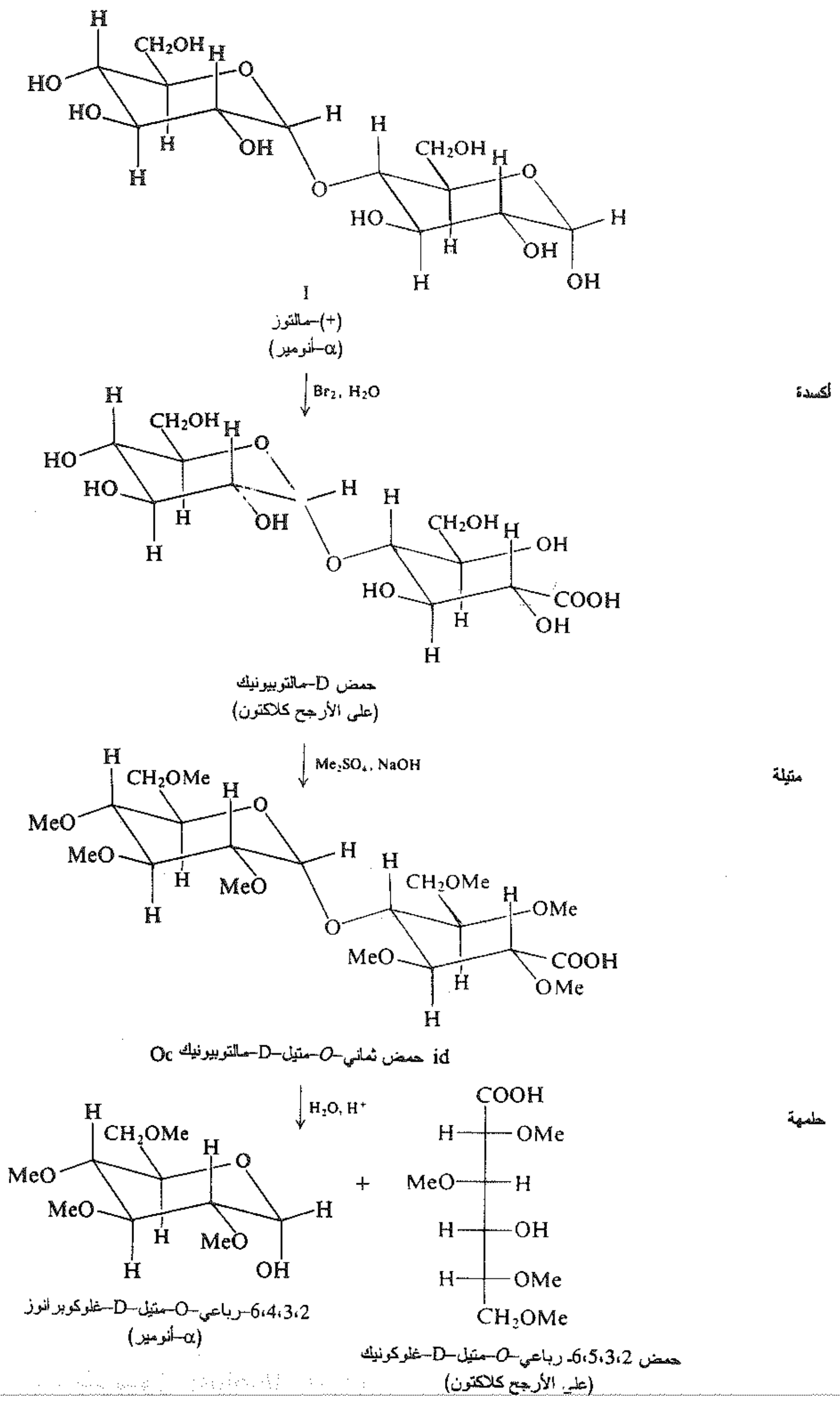
تحوّل الأكسدة بماء البروم (+)-المالتوز إلى حمض أحادي الكربوكسيليك هو حمض D-المالتوبيونيك. وتقود معالجة هذا الحمض بسلفات المتيل وهيدروكسيد الصوديوم إلى الحصول على حمض ثماني-*O*-متيل-D-المالتوبيونيك. ويعطي الحمض الممتيل تحت تأثير الحلمهة في محلول حمضي منتجين هما حمض 2،3،5،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكونيك و2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز.

تشير هذه الحقائق إلى أن لـ (+)-المالتوز البنية I، كما هو مبين في الشكل 1.35، وقد أُعطي الاسم 4-*O*-(α- D-غلوكوبيرانوزيل)-D-غلوكوبيرانوز. تقوم زمرة الـ OH- على الـ C-4 بدور الكحول في تشكيل الغلوكوزيد، كما ويحتوي كلا نصفي الجزيء على حلقة بيرانوزية سداسية الأضلاع.

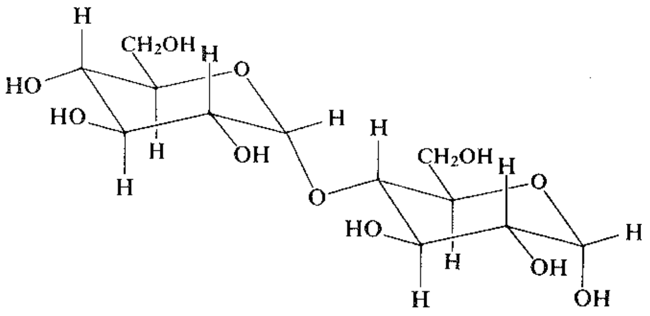
دعنا نرى كيف توصلنا إلى البنية I من الحقائق التجريبية.

بادئ ذي بدء، توسم الأكسدة الابتدائية (بزمرة COOH-) وحدة D-غلوكوز التي تحتوي زمرة ألدهيدية «حرة». بعد ذلك توسم المتيلة (مثل CH_3-) كل زمرة حرة من OH-. وأخيراً لدى الحلمهة. يشير غياب زمرة الميتوكسيل إلى زمرة OH- التي كانت مشغولة.

يجب أن ينشأ الناتج المؤكسد، حمض 2،3،5،6-رباعي-*O*-متيل-D-الغلوكونيك، من وحدة D-غلوكوز (القابلة للتأكسد) المرجعة. ويشير وجود زمرة OH- الحرة على C-4 إلى أن هذا الموضع كان غير متاح للمتيلة أثناء مرحلة متيلة حمض المالتوبيونيك؛ وطالما أن OH- تقع على C-4 هذا يعني أنها مشتركة في الرابطة الغلوكوزيدية لحمض المالتوبيونيك. ولـ (+)-المالتوز ذاته. وهذا يترك فقط زمرة OH- على C-5 لتكون مشمولة في تشكيل حلقة الوحدة المرجعة (القابلة للتأكسد) في السكاريد الثنائي الأصلي. لذلك، وبناءً على هذه الحقائق، فقد عيّنا وحدة D-(+)-غلوكوز الأولى بوصفها 4-*O*-مستبدلة-D-غلوكوبيرانوز.



الشكل 1.35 : يُبين تسلسل الأكسدة والمتيلة والحلمهة أن (+)-المالتوز هو 4-O-(α-D-غلوكوبيرانوزيل)-D-غلوكوبيرانوز



I

(+)–المالتوز (أنومير–α)

4–O–(α–D–غلوكوبيرانوزيل)–D–غلوكوبيرانوز

يجب أن ينشأ المنتج غير المؤكسد، 2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–الغلوكوز– من وحدة D–غلوكوز غير المرجعة (غير القابلة للتأكسد). ويدل وجود زمرة OH– الحرة على C–5 على أن هذا الموقع قد نجا من المتيلة في مرحلة متيلة حمض المالتوبيونيك؛ وطالما أن OH– تقع على C–5 فهذا يعني أنها مشتركة في الحلقة في حمض مالتوبيونيك وفي (+)–المالتوز ذاته. لذلك، وبناء على هذه الحقائق فقد حددنا وحدة D–(+)–غلوكوز الثانية بوصفها زمرة α–D–غلوكوبيرانوزيل.

مسألة 1.35 تبين الصيغة I بنية الشكل α فقط لـ (+)–المالتوز. ما هي بنية β–(+)–المالتوز التي تكون متوازنة مع I في المحلول؟

مسألة 2.35 لقد وضّح موضع زمرة الـ OH– في 2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–الغلوكوز بوساطة منتجات الأكسدة التشطرية كما وصفت في الفقرة 19.34. ما هي المنتجات التي يمكن توقعها من الأكسدة التشطرية لحمض 2،3،5،6–رباعي–*O*–متيل–D–الغلوكونيك؟

مسألة 3.35 ما هي المنتجات التي يمكن الحصول عليها إذا كان (+)–المالتوز ذاته عرضة للمتيلة والحلمهة ماذا ستكشف لنا هذه العملية فيما يخص بنية (+)–المالتوز؟ وما هو الشيء الذي يبقى غير مؤكد في بنية (+)–المالتوز؟ ولماذا كان من الضروري أكسدة (+) المالتوز أولاً قبل المتيلة؟

مسألة 4.35 عندما يتعرض (+)–المالتوز لعمليتي تدرك ذرة كربون واحدة متاليتين، يُحصل على سكاريد ثنائي قادر على إرجاع كاشفي تولانز وفهلنغ لكنه غير قادر على تشكيل الأوزازون. ما هي المنتجات التي يمكن توقعها من الحلمهة الحمضية لهذا السكاريد الثنائي؟ إلى ماذا تشير هذه الحقائق فيما يخص بنية (+)–المالتوز؟

3.35 (+)–سيلّوبيوز (+)–Cellobiose

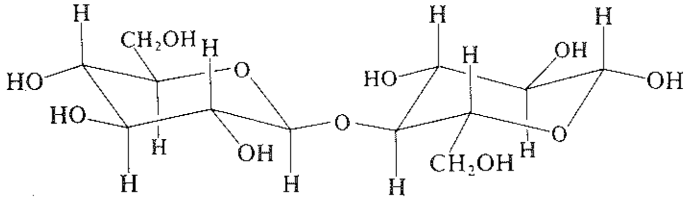
لدى معالجة السيلولوز (الألياف القطنية) عدة أيام بحمض الكبريت وأنهيدريد الأسيتيك تحدث سوية عمليتي الأستلة والحلمهة، ويُحصل على ثماني أسيتات (+)–السيلوبيوز.

وتعطي الحلمهة القلوية لثماني الأسيتات نفس الـ (+)–السيلوبيوز.

يملك (+)-السيلوبيوز مثل (+)-المالتوز الصيغة الجزيئية المجملة $C_{12}H_{22}O_{11}$. وهو سكاريد مرجع، يشكل الأوزازون. ويوجد بشكلين: ألفا وبيتا يخضعان للتدوير المتبدل. ويمكن أن يحلمه إلى جزيئين من D-(+)-غلوكوز.

يبين التسلسل المتعاقب للأكسدة والمتيلة والحلمهة (كما هي موصوفة من أجل (+)-مالتوز) أن (+)-السيلوبيوز يحوي على حلقتين بيرانوزيتين ورابطة غلوكوزيدية مع زمرة OH- على C-4.

يتميز (+)-السيلوبيوز عن (+)-المالتوز بميزة واحدة: فهو يتحلمه بأنزيم الإيمولسين (من اللوزالمر)، وليس بـ المالتاز ولمّا كان الإيمولسين معروفاً في حلمهة الروابط β-الغلوكوزيدية فقط. فباستطاعتنا الاستنتاج أن بنية (+)-السيلوبيوز تختلف عن بنية (+)-المالتوز من ناحية واحدة فقط: إذ ترتبط وحدتا D-غلوكوز في (+)-السيلوبيوز عبر الرابطة بيتا مفضلة ذلك عن الرابطة ألفا. لهذا السبب فإن (+)-السيلوبيوز هو 4-*O*-(β-D-غلوكوبيرانوزيل)-D-غلوكوبيرانوز.



(+)- السيلوبيوز (β-أنومير)

4-O-(β-D-غلوكوبيرانوزيل)-D-غلوكوبيرانوز

وعلى الرغم من أن وحدة D-غلوكوز الواقعة إلى اليمين في صيغة (+)-السيلوبيوز تبدو على اختلاف مع وحدة D-غلوكوز الواقعة إلى اليسار، فإن ذلك هو فقط لأنها دوِّرت لتسمح بزاوية معقولة للرابطة عند ذرة الأكسجين الغليكوزيدية.

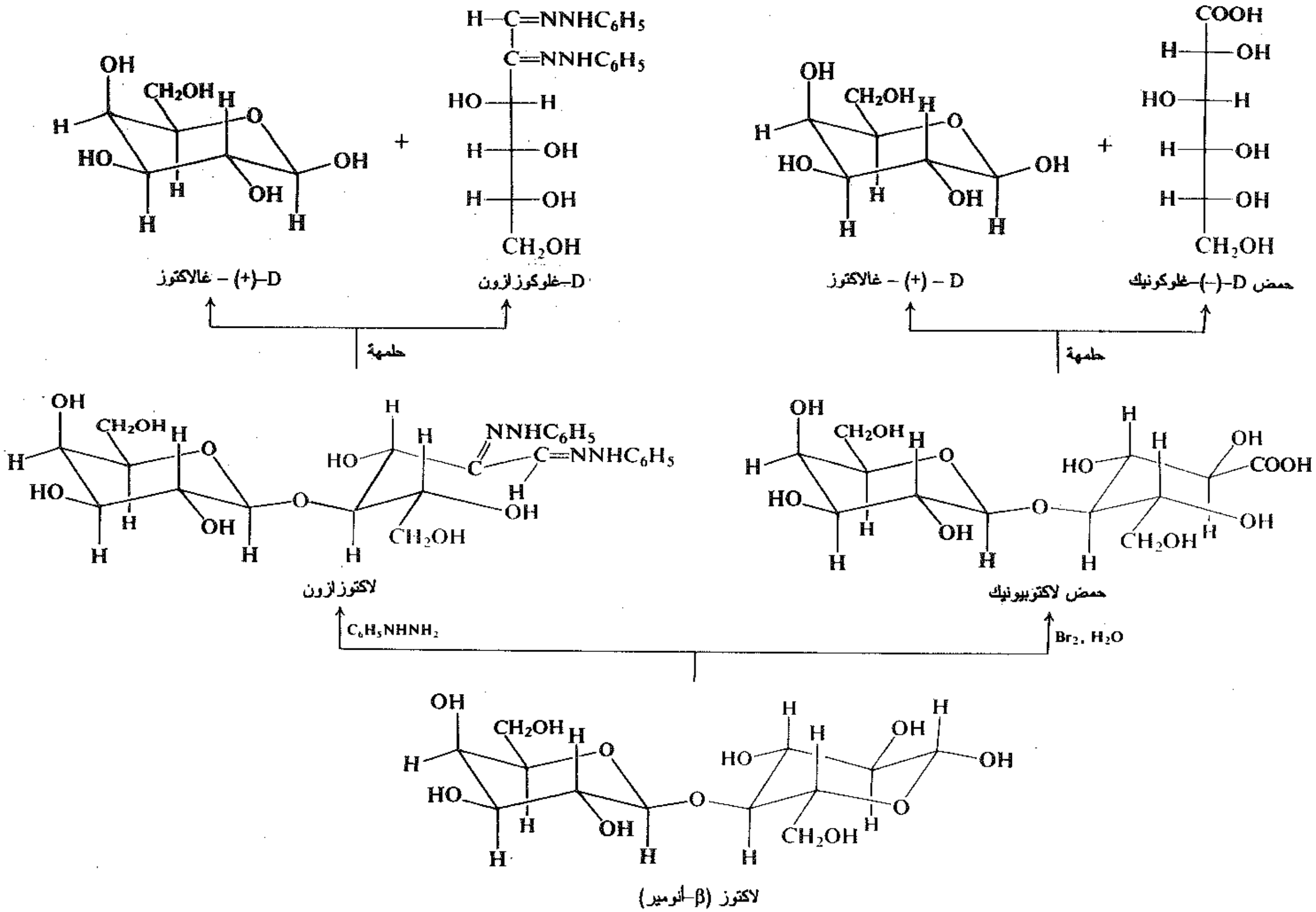
مسألة 5.35 لماذا تكون الحلمهة القلوية لثماني أسيتات السيلوبيوز (الأفضل تسميته ثماني-*O*-أسيتيل السيلوبيوز) مفضلة على الحلمهة الحمضية عند الحصول على (+)-السيلوبيوز؟

مسألة 6.35 اكتب المعادلات المتسلسلة للأكسدة والمتيلة والحلمهة عند تطبيقها على (+)-السيلوبيوز.

4.35 (+)-اللاكتوز (+)-Lactose

يشكل اللاكتوز حوالي 5% من الحليب البشري والحليب البقري. ويحصل عليه تجارياً كمنتج ثانوي من صناعة الجبن. إذ أنه يوجد في مصل الحليب whey، المحلول المائي المتبقي بعد تخثر بروتينات الحليب. يحمَّض الحليب عندما يتحول اللاكتوز إلى حمض اللاكتيك (حمض مثل كل الحموض) بفضل الفعل الجرثومي (بوساطة Lactobacillus bulgaricus، مثلاً).

يملك (+)-اللاكتوز الصيغة الجزيئية المجملة $C_{12}H_{22}O_{11}$، وهو سكاريد مرجع، يشكل الأوزازون، ويوجد بشكلين ألفا وبيتا يخضعان للتدوير المتبدل. وتحوّل الحلمهة الحمضية أو المعالجة بالإيمولسين (الذي يقطع الروابط β فقط) (+)-اللاكتوز إلى كميتين متساويتين من D-(+)-غلوكوز وD-(+)- غالاكتوز. يبدو واضحاً أن (+)-اللاكتوز هو β-غليكوزيد يتشكل باتحاد جزيء من D-(+)-غلوكوز مع جزيء من D-(+)-غالاكتوز.



الشكل 2.35 : حلمهة مشتقات (+)-لاكتوز: توضح أن الغلوكوز هو وحدة مرجعة.
(+)-لاكتوز هو 4-*O*-(β-D - غالاكتوبيرانوزيل)-D-غلوكوبيرانوز.

وهنا يبرز السؤال التالي: أي من وحدتي السكاريد الأحادي مرجعة وأي منهما غير مرجعة؟ هل (+)-اللاكتوز غلوكوزيد أم غالاكتوزيد؟

تعطي حلمهة اللاكتوزازون D-(+)-غالاكتوز وD-غلوكوزازون، في حين تعطي حلمهة حمض اللاكتوبيونيك (حمض أحادي الكربوكسيليك) حمض D-غلوكونيك وD-(+)-غالاكتوز (انظر الشكل 2.35، على الصفحة التالية). يبدو جلياً أن وحدة D-(+)-غلوكوز هي التي تحوي الزمرة الألدهيدية «الحرة» التي تساهم في تشكل الأوزازون أو أنها تخضع للأكسدة معطية الحمض الموافق. لهذا السبب يُعد (+)-اللاكتوز D-غلوكوز مستبدلاً حيث تكون فيه وحدة D-غالاكتوزيل مرتبطة بإحدى ذرات الأكسجين، فهو إذاً غالاكتوزيد، وليس غلوكوزيداً.

تعطي عمليات الأكسدة المتبوعة بالمتيلة ثم الحلمهة نتائج مشابهة لما أحرز مع (+)-المالتوز و(+)-السيلوبيوز: فالرابطة الغليكوزيدية تشتمل على زمرة OH- من C-4، وتوجد الوحدتان بالشكل البيرانوزي ذي الستة أضلاع. لهذا السبب فإن (+)-لاكتوز هو 4-*O*-(β-D-غالاكتوبيرانوزيل)-D-غلوكوبيرانوز.

مسألة 7.35 (أ) اكتب المعادلات المتسلسلة للأكسدة والمتيلة والحلمهة عند تطبيقها على (+)-لاكتوز. (ب) ما هي المركبات المتوقعة من عملية الأكسدة التشطرية للمنتجات النهائية من (أ)؟

مسألة 8.35 ما هي المركبات المتوقعة إذا عُرِّض (+)-اللاكتوز لعمليتي تدرك ذرة كربون واحدة متتاليتين متبوعة بحلمهة حمضية؟

5.35 (+)-السكاروز (+)-Sucrose

يُحصل على (+)-السكاروز، الذي هو سكر المائدة الشائع، من قصب السكر والشمندر السكري. وهو أحد الكيمياويات العضوية التي تنتج بشكل نقي وبكمية هي الأكبر.

يملك (+)-السكاروز الصيغة الجزيئية المجملة $C_{12}H_{22}O_{11}$. وهو لا يُرجع كاشف تولانز أو كاشف فهلنغ. فهو سكاريد غير مرجع، ولذلك فهو يتميز عن السكاريدات الثنائية الأخرى التي سبق أن درسناها. وأكثر من ذلك، لا يشكل (+)-السكاروز الأوزازون، ولا يوجد بأشكال أنوميرية، ولا يبدي تدويراً متبدلاً في المحلول. تشير كل هذه الحقائق إلى عدم احتواء (+)-السكاروز على زمرة ألدهيدية أو كيتونية «حرة».

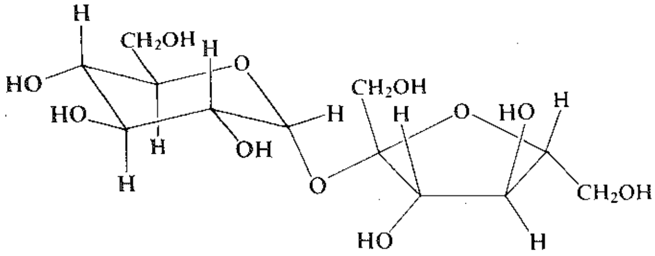
عندما يحلمه (+)-السكاروز بمحلول حمض مخفف، أو بفعل أنزيم الانفرتاز (من الخميرة)، فإنه يعطي كميات متساوية من D-(+)-غلوكوز وD-(−)-فركتوز. تترافق عملية الحلمهة هذه بتغير في إشارة دوران مستوي الضوء المستقطب من الموجب إلى السالب. لهذا السبب غالباً ما يدعى ذلك بانقلاب (+)-السكاروز inversion of (+)-sucrose، ولقد دُعي المزيج الحاصل ذو التدوير اليساري والمؤلف من D-(+)-غلوكوز وD-(−)-فركتوز بالسكر المنقلب invert sugar. (العسل هو سكر منقلب في المقام الأول، إذ يوفر النحل الانفرتاز). وعلى الرغم من أن لـ (+)-السكاروز تدويراً نوعياً يعادل +66.5° ولـ D-(+)-غلوكوز تدويراً نوعياً يعادل +52.7°، فإن لـ D-(−)-فركتوز تدويراً نوعياً كبيراً وسالباً يعادل −92.4°، معطياً بذلك قيمة نهائية سالبة للتدوير النوعي للمزيج. (عادة يدعى D-(+)-غلوكوز وD-(−)-فركتوز **ديكستروز** dextrose **وليفولوز** levulose نظراً لتدويريهما المتعاكسين، ولأهميتهما كمكونات لـ (+)-السكاروز).

مسألة 9.35 كيف تفسر القيمة [α] = −19.9° الملاحظة تجريبياً للسكر المنقلب؟

يتألف (+)–السكاروز من وحدة D–غلوكوز ووحدة D–فركتوز، أو لطالما أنه لا يوجد زمرة كربونيل «حرة»، فلا بد من أن تكون الوحدتان هما D–غلوكوزيد وD–فركتوزيد. تتصل وحدتا الهكسوز بوضوح بالارتباط الغليكوزيدي الذي يصل بين C–1 و C–2 من الفركتوز. وفقط بهذا الأسلوب يمكن للرابطة المفردة بين الوحدتين أن تكبّل بصورة واقعية وظيفتي الكربونيل على حد سواء.

مسألة 10.35 ماذا ستكون الصيغة الجزيئية لـ (+)–السكاروز إذا ارتبطت C–1 من الغلوكوز مع C–4 من الفركتوز، واتصلت C–2 من الفركتوز مع C–4 من الغلوكوز؟ هل سيكون هذا السكر مرجعاً أم غير مرجع؟

يتعقد تعيين الكيمياء الفراغية للارتباطين D–غلوكوزيد وD–فركتوزيد بحقيقة أن كلا الارتباطين يتحلمهان بذات الوقت. تقود قوة الأدلة بما في ذلك نتائج دراسات أشعة X وفي النهاية الاصطناع الكيميائي لـ (+)–السكاروز (1953)، إلى الاستنتاج بأن (+)–السكاروز هو بيتا D–فركتوزيد وألفا D–غلوكوزيد. (لقد وصف اصطناع السكاروز الذي أجراه R. U. Lemieux من جامعة ألبرتا باسم «جبل إيفرست للكيمياء العضوية Mount Everest of organic chemistry».



(+)–سكاروز

α–D–غلوكوبيرانوزيل β–D–فركتوفورانوزيد

β–D–فركتوفورانوزيل α–D–غلوكوبيرانوزيد

(لاأنوميرات: غير قابل للتدوير المتبدل)

مسألة 11.35 عندما يحلمه (+)–السكاروز أنزيمياً يتبدل تدوير D–غلوكوز الناتج بصورة أولية هابطاً إلى +52.7°. على ماذا تدل هذه الحقيقة فيما يخص بنية (+)–السكاروز؟

أظهرت المتيلة والحلمهة أن (+)–السكاروز يتضمن وحدة D–غلوكوبيرانوز ووحدة D–فركتوفورانوز. (فالظهور غير المتوقع للحلقة خماسية الأضلاع الفورانوزية ذات الندرة النسبية سبب صعوبات لانهائية في إثبات البنية واصطناع (+)–السكاروز). يسمى (+)–السكاروز إما α–D–غلوكوبيرانوزيل β–D–فركتوفورانوزيد أو β–D–فركتوفورانوزيل α–D–غلوكوبيرانوزيد على حد سواء.

مسألة 12.35 (أ) اكتب معادلات لتسلسل المتيلة والحلمهة عند تطبيقهما على (+)–السكاروز. (ب) ما هي المركبات التي يمكن توقعها من الأكسدة التشطرية للمنتجات النهائية في (أ)؟

6.35 السكاريدات المتعددة Polysaccharides

السكاريدات المتعددة هي مركبات مؤلفة من عدد - مئات حتى آلاف - من وحدات السكاريد الأحادية في الجزيء الواحد. فكما في السكاريدات الثنائية، ترتبط هذه الوحدات مع بعضها بوساطة الروابط الغليكوزيدية، التي يمكن أن تُكسَر بالحلمهة.

السكاريدات المتعددة هي بوليمرات متشكلة طبيعياً، ويمكن النظر إليها على أنها مشتقات من الألدوزات أو الكيتوزات عن طريق البلمرة مع فقدان جزيء الماء. يملك السكاريد المتعدد المشتق من الهكسوزات، مثلاً، الصيغة العامة $(C_6H_{10}O_5)_n$. بالطبع، تكشف لنا هذه الصيغة القليل جداً فيما يخص بنية السكاريد المتعدد. فنحن نحتاج إلى معرفة أي وحدات من السكاريد الأحادي تشكلها،وكم عددها في كل جزيء، كيف ترتبط فيما بينها، وفيما إذا كانت هذ الجزيئات الضخمة المتشكلة مستقيمة أو متفرعة، ملتفة أو ذات عرى.

يعد السيلولوز والنشاء إلى حد بعيد من أهم السكاريدات المتعددة. فكلاهما ينتج في النباتات من ثنائي أكسيد الكربون والماء بعملية الاصطناع الضوئي photosynthesis، وكلاهما، في الواقع، يتشكل من وحدات D-(+)-غلوكوز. ويعد السيلولوز المادة البنائية الرئيسة في النباتات، إذ تعطيها الصلابة والشكل. وربما تكون المادة العضوية المعروفة الأوسع انتشاراً. يؤلف النشاء الغذاء الاحتياطي المخزون في النباتات ويوجد بصورة رئيسة في البذور. وهو أكثر ذوباناً في الماء من السيلولوز، وأسهل منه حلمهة. وبالتالي يُهضَم بسهولة أكبر.

بالطبع، النشاء والسيلولوز كلاهما من المواد المهمة جداً للإنسان. عموماً يقال أننا نستخدمهما بكثرة بنفس الأسلوب كما يفعل النبات. فنحن نستعمل السيلولوز للاستفادة من خواصه البنائية: خشب للمنازل، القطن أو رايون الملابس، الورق للاتصال والتغليف. في حين نستعمل النشاء غذاء: البطاطا، الذرة، القمح، الأرز، وغيرها.

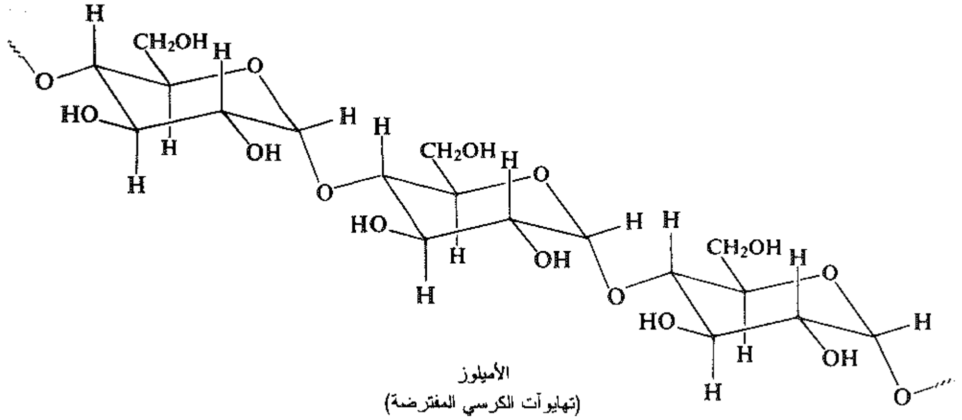
7.35 النشاء Starch

يظهر النشاء كحبيبات ذات أشكال وأحجام مميزة للنبات الذي أُخِذَ منه. عندما تكون حبيبات النشاء متماسكة تكون غير ذوابة في الماء البارد، وإذا ما مُزِّق الغشاء الخارجي لها بالسحق، نجدها تنتفخ في الماء البارد وتشكل الهلامة. ولدى معالجة الحبيبة المتماسكة بالماء الدافئ ينتشر الجزء الذواب من النشاء عبر جدار الحبيبة، أما في الماء الساخن فتنتفخ الحبيبات لتصل إلى الحد الذي يجعلها تنبثق.

بوجه عام، يحتوي النشاء جزءاً ذواباً في الماء يعادل 20% يدعى بالأميلوز، وجزءاً غير ذواب في الماء يعادل 80% يدعى أميلوبكتين. يبدو أن هذين الجزأين يتوافقان مع سكاريدات مختلفة ذات وزن جزيئي مرتفع وصيغة مجملة من الشكل $(C_6H_{10}O_5)_n$. تتحلمه مكونات النشاء لدى معالجتها بالحمض أو تحت تأثير الأنزيمات، بصورة تدريجية، إلى ديكسترين (مزيج من متعدد السكاريدات ذات أوزان جزيئية منخفضة، و(+)-مالتوز لتصل في النهاية إلى D-(+)-غلوكوز. (فمثلاً، يوجد مزيج من كل هذا المكونات في شراب الذرة) يتكون كل من الأميلوز والأميلوبكتين من وحدات D-(+)-غلوكوز، لكنهما يختلفان في الحجم الجزيئي والشكل.

8.35 بنية الأميلوز. تحليل الزمرة الطرفية Structure of amylose. End group analysis

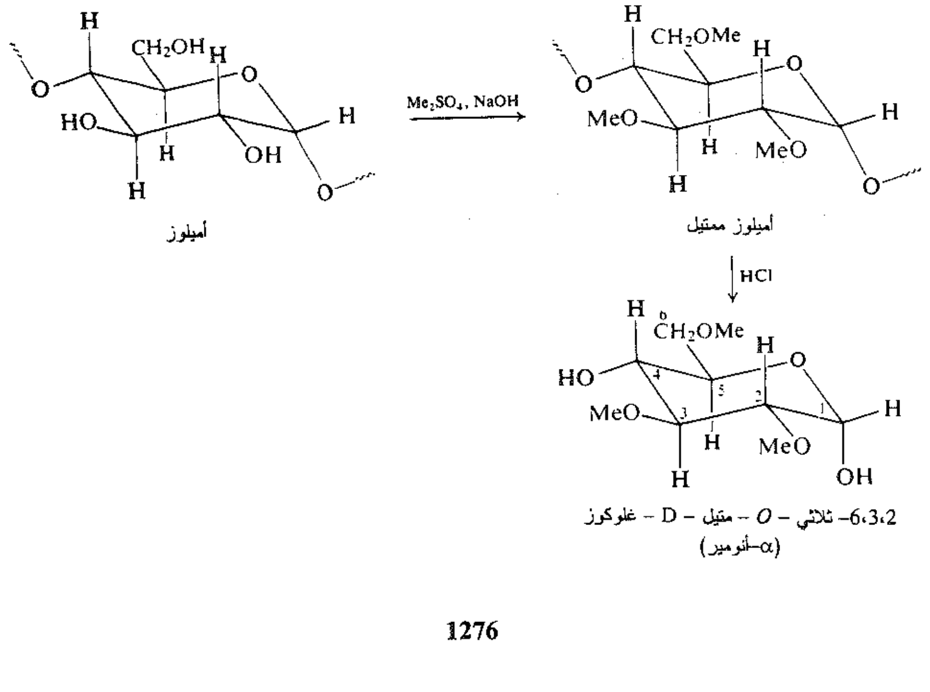
يعد المالتوز السكاريد الثنائي الوحيد وD–(+)–غلوكوز السكاريد الأحادي الوحيد، اللذان يحصل عليهما من حلمهة الأميلوز. ولتفسير ذلك، افتُرِض أن الأميلوز يتألف من عدة سلاسل مؤلفة من عدة وحدات من D–(+)–غلوكوز، ترتبط كل وحدة منها برابطة ألفا غليكوزيدية بـ C–4 من الوحدة التالية.



الأميلوز
(تهايوآت الكرسي المفترضة)

باستطاعتنا الوصول إلى بنية للأميلوز تكون فيها الروابط α و β متناوبة بانتظام. على أية حال، يمكن لمركب له مثل هذه البنية أن يعطي (+)–سيلوبيوز مثلما يعطي (+)–مالتوز، ما لم تحدث حلمهة الروابط β بسرعة أكبر من حلمهة الروابط α. وبما أن الرابطة β في (+)–سيلوبيوز هي بالفعل أبطأ من حلمهة الرابطة α في (+)–مالتوز، فتبدو مثل هذه البنية غير محتملة.

كم يوجد من وحدات α–D–(+)–غلوكوز في الجزيء الواحد من الأميلوز، وما هي أشكال هذه الجزيئات الضخمة؟ إنها أسئلة صعبة، ولإيجاد إجابات لها، أجريت محاولات استخدمت فيها طرائق كيميائية وأنزيمية، وطرائق فيزيائية مثل التحليل بأشعة X، والمجهر الالكتروني، والضغط التناضحي osmotic pressure، وقياسات اللزوجة، والسلوك في المثفلات ذات السرعة الفائقة.



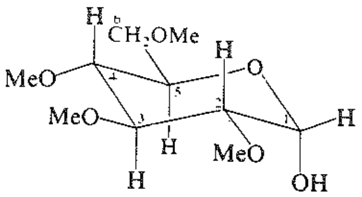
أميلوز — أميلوز ممتيل

2،3،6– ثلاثي – O – متيل – D – غلوكوز
(α–أنومير)

لقد حُصل على معلومات قيمة تتعلق بالحجم والشكل الجزيئي من جرّاء إدغام عمليتي المتيلة والحلمهة وكان ذلك فعّالاً جداً في دراسة بنى السكاريدات الثنائية.

يحتوي السكاريد الأحادي، D-(+)-غلوكوز، خمس زمر OH- حرة، ويشكل مشتق خماسي متيل هو رباعي—متيل-D-غلوكوبيرانوزيد المتيل. ولدى اتحاد وحدتين من D-(+)-غلوكوز معاً، كما في (+)-مالتوز، فإن كل وحدة منهما تحتوي على أربع زمر حرة من OH-. وتشكل مع وحدتين أخريين، فإنها تحوي ثلاث زمر حرة فقط من OH-، لهذا السبب ستعطي متيلة الأميلوز مركباً محتوياً على ثلاث زمر فقط من OCH_3- في كل وحدة غلوكوز. ما هي الحقائق؟

عندما يمتيل الأميلوز ويحلمه. فإنه يُحصل، كما هو متوقع، على 2،3،6-ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز ولكن يحصل أيضاً قليلاً من 2، 3، 4، 6 - رباعي -*O*- متيل - D - غلوكوز، تقدر بنحو 0.2 — 0.4% من المنتج الكلي. بالنظر لبنية الأميلوز، نرى أن ذلك أيضاً متوقع. ويبرز مبدأ مهم وهو: تحليل الزمرة الطرفية (الشكل 3.35).



2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز
(α-أنومير)

تتصل كل وحدة من D-غلوكوز في الأميلوز بوحدتين أخريين من D-غلوكوز إحداهما مع C-1 والأخرى مع C-4، وترتبط كل وحدة في الحلقة البيرانوزية مع C-5. ونتيجة ذلك، تتوافر زمر OH- حرة على المواقع C-2 و C-3 و C-6 قابلة للمتيلة. لكن ذلك ليس من أجل كل وحدة D-غلوكوز. فباستثناء سلسلة الأميلوز الحلقية، يجب أن يكون لسلسلة الأميلوز نهايتان. فعند النهاية الأولى يجب أن تتضمن وحدة D-غلوكوز زمرة ألدهيدية «حرة». وعند النهاية الأخرى يجب أن تمتلك وحدة D-غلوكوز زمرة OH- حرة على C-4. وتستجيب وحدة D-غلوكوز الأخيرة هذه لمتيلة أربعة من زمرة OH- التي تعطي لدى حلمهتها جزيئاً من 2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز.

لذلك فإن كل جزيء من الأميلوز الممتيل كلياً سيعطي لدى حلمهته جزيئاً واحداً من 2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز، فمن معرفة عدد جزيئات ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز المتشكلة مقابل كل جزيء من مركب رباعي المتيل. نستطيع حساب طول سلسلة الأميلوز.

هنا نرى مثالاً على استعمال تحليل الزمرة الطرفية لتعيين طول السلسلة. إذ تبين المتيلة التي تعطي 0.25% من رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز أنه من أجل كل زمرة طرفية (ذات OH- حرة على C-4) هناك نحو 400 وحدة في السلسلة.

توحي الطرق الفيزيائية بأن السلاسل هي إلى حد ما أطول من ذلك، إذ تتراوح الأوزان الجزيئية من 150000 إلى 600000، مما يشير إلى وجود 1000 إلى 4000 من وحدات الغلوكوز في الجزيء الواحد. يحدث بعض التدرك

للسلسلة بصورة جلية عبر خطوة المتيلة، وتؤدي حلمهة عدة روابط غليكوزيدية فقط في الوسط القلوي إلى كسر السلسلة إلى أجزاء أكثر قصراً.

مسألة 13.35 ادرس سلسلة الأميلوز ذات الـ 4000 وحدة غلوكوز. ما هو عدد المواقع التي يجب أن يتشطر لكي ينخفض معدل طول السلسلة إلى 2000 وحدة؟ إلى 1000 وحدة؟ إلى 400 وحدة؟ ما هي النسبة المئوية للعدد الكلي للروابط الغليكوزيدية المتحلمهة في كل حالة؟

إذاً يعتقد أن الأميلوز مؤلف من سلاسل طويلة تشتمل كل منها على 1000 وحدة أو أكثر من D-غلوكوز متصلة مع بعضها بروابط α- كما في (+)-المالتوز، كما يعتقد بوجود تفرع قليل أو عدم وجوده إطلاقاً في السلسلة.

الأميلوز هو ذلك الجزء من النشاء الذي يعطي لوناً أزرق شديداً مع اليود. ويظهر التحليل بأشعة X أن سلاسل الأميلوز ملتفة بشكل لولبي (كالدرج اللولبي) وبداخلها فضاء يكفي لإيواء جزيء اليود ويعود اللون الأزرق إلى احتباس جزيئات اليود داخل اللولب.

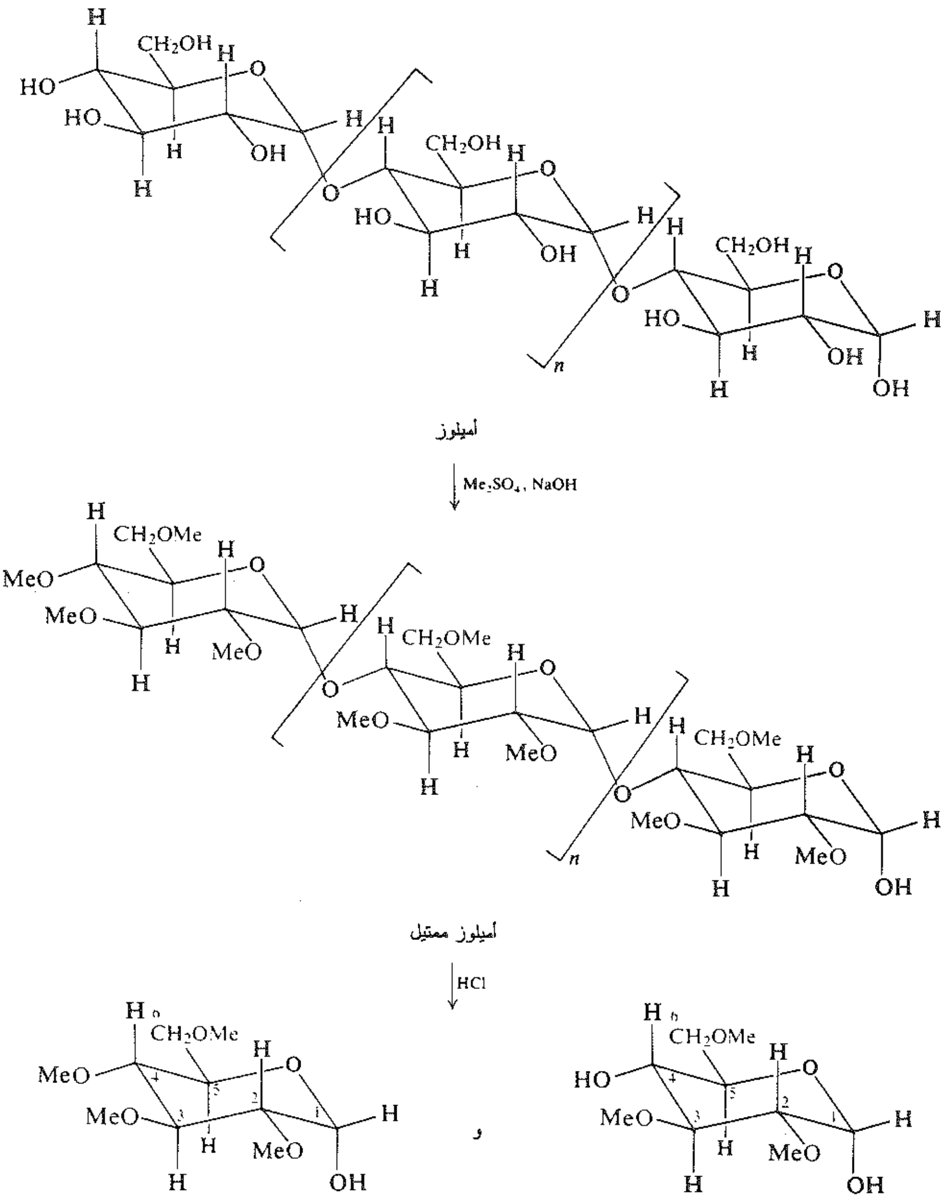
مسألة 14.35 اعتماداً على دليل موثوق، فقد اقترح أن حلقات الأميلوز ذات تهايؤ القارب الملتوي أكثر من ذات تهايؤ الكرسي المعتاد. (أ) ما هي الميزة التي تسعى لجعل أي تهايؤ بشكل الكرسي غير مستقر؟ (ب) اقترح تهايؤ القارب الملتوي الذي يستبعد هذه الصعوبة. (إرشاد: ما هي الزمر الضخمة المتصلة بالحلقة في الأميلوز؟).

9.35 بنية الأميلوبكتين Structure of amylopectin

يحلمه الأميلوبكتين إلى سكاريد ثنائي وحيد هو (+)-مالتوز، ويعطي تسلسل المتيلة المتبوعة بالحلمهة بصورة أساسية 2،3،6-ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز. فالأميلوبكتين مثل الأميلوز يتألف من سلاسل من وحدات D-غلوكوز، ترتبط كل وحدة فيها برابطة ألفا غليكوزيدية للموقع C-4 من الوحدة التالية. على أي حال، فإن بنيتها أكثر تعقيداً من بنية الأميلوز.

تبين الأوزان الجزيئية المعينة بالطرق الفيزيائية أن هناك عدداً يصل إلى المليون وحدة من D-غلوكوز في الجزيء الواحد، علاوة على ذلك تعطي حلمهة الأميلوبكتين الممتيل نسبة أعلى تصل إلى 5% من 2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز، مشيراً بذلك إلى وجود 20 وحدة فقط في السلسلة الواحدة. كيف يمكن لهذه الحقائق أن تكون متوافقة مع ذات البنية؟

لقد وجد الجواب في الحقيقة التالية: ينتج عن عملية الحلمهة 2،3-ثنائي-*O*-متيل-D-غلوكوز إلى جانب مركبات ثلاثي متيل ورباعي متيل، وبكمية تعادل تقريباً تلك المشتقة من رباعي متيل.

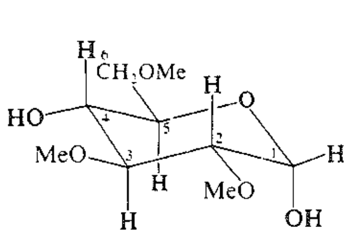


6،4،3،2-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز
المردود 0.3%

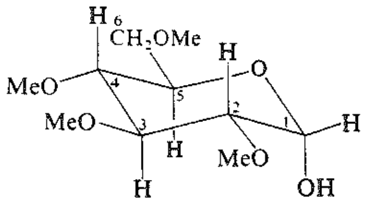
6،3،2- ثلاثي - O - متيل - D - غلوكوز
جزيئة (n + 1)

الشكل 3.35 : تحليل الزمرة الطرفية. حلمهة الأميلوز الممتيل. تعطي الوحدة الطرفية من جزيء طويل 6،4،3،2-رباعي-O-متيل-D-غلوكوز، وتعطي وحدات أخرى 6،3،2-ثلاثي-O-متيل-D-غلوكوز.

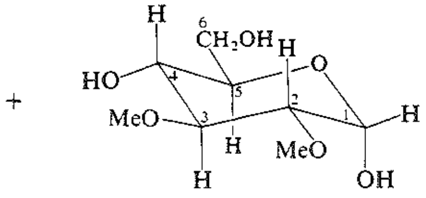
أميلو بكتين ممتيل



2،3،6-ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز
تقريبا %90

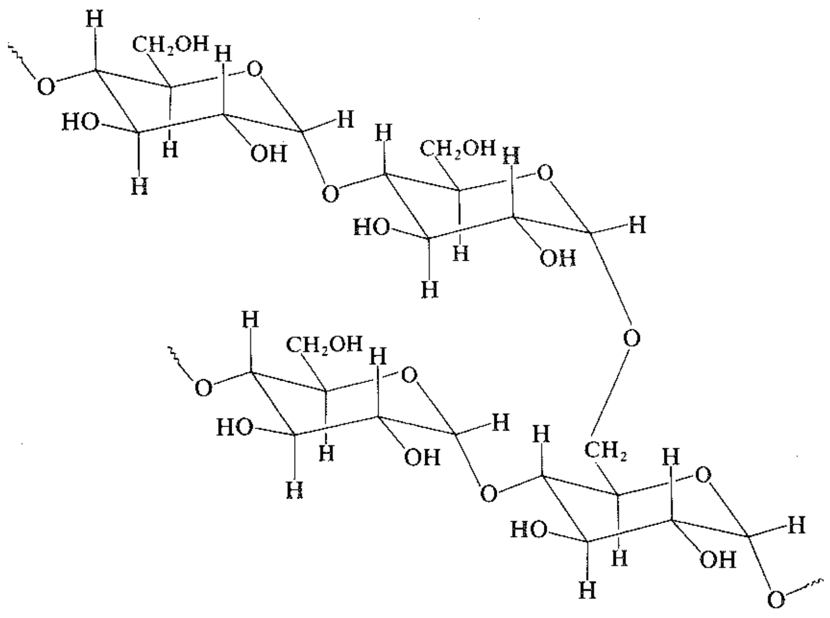


2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز
تقريباً %5



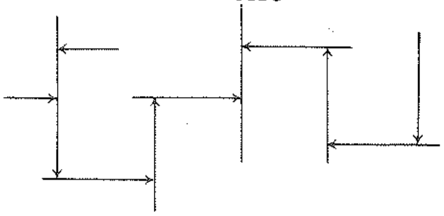
2،3-ثنائي-*O*-متيل-D-غلوكوز
تقريباً %5

يملك الأميلوبكتين بنية متفرعة كثيراً مؤلفة من عدة مئات من السلاسل القصيرة ذات الـ 20 ـ 25 وحدة D-غلوكوز في كل منها. وترتبط كل سلسلة من هذه السلاسل من أحد طرفيها عبر C-1 مع الموقع C-6 من السلسلة الأخرى.



أميلوبكتين
(تهايوآت الكرسي المفترضة)

يعتقد أن يكون جزيء الأميلوبكتين إلى حد ما مشابهاً تخطيطياً لما يلي:



أميلوبكتين

الغليكوجين، هو الشكل الذي تختزن فيه الكاربوهيدرات في العضوية الحيوانية لتحرر منه حين حاجة الاستقلاب لها، له بنية تشبه كثيراً تلك التي يمتلكها الأميلوبكتين، باستثناء أن جزيئاته تبدو على درجة عالية من التفرع، وسلاسله أكثر قصراً (12 ـ 18 وحدة D-غلوكوز في كل واحدة منها).

مسألة 15.35 السكاريدات المتعددة المعروفة باسم ديكسترانات، استعملت بدائل لبلازما الدم في عمليات نقل الدم، لقد شكِّلت بفعل نوع محدد من الجراثيم على (+)-السكاروز. اشرح الخواص التالية للديكستران: تقود الحلمهة الكاملة بوساطة الحمض إلى الحصول على D-(+)-غلوكوز فقط. وتعطي الحلمهة الجزئية سكاريداً ثنائياً واحداً فقط وسكاريداً ثلاثياً واحداً فقط، وهي تشمل فقط روابط α-غليكوزيدية. نحصل تحت تأثير المتيلة والحلمهة بصورة رئيسة على 2،3،4-ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز مع كميات صغيرة من 2،4-ثنائي-*O*-متيل-D-غلوكوز و2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز.

مسألة 16.35 وجدت سكاريدات متعددة تدعى كسيلانات xylans مترافقة مع السيلولوز في الخشب والقش. اشرح الخواص التالية لعينة من الكسيلان: يوحي التدوير الكبير للضوء المستقطب بالاتجاه السالب إلى وجود ارتباطات من نوع β. وتعطي الحلمهة الكاملة بحضور الحموض D-(+)-كسيلوز فقط. ونحصل تحت تأثير المتيلة والحلمهة، بصورة أساسية على 2،3-ثنائي-*O*-متيل-D-كسيلوز، مع كميات ضئيلة من 2،3،4-ثلاثي-*O*-متيل-D-كسيلوز و2-*O*-متيل-D-كسيلوز.

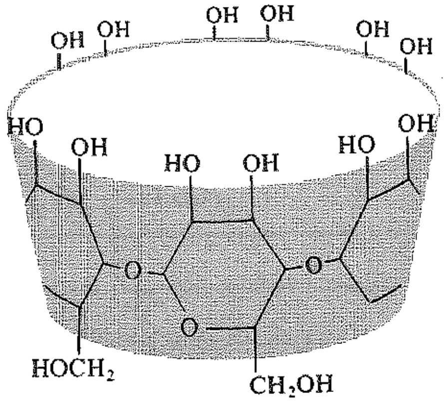
10.35 الديكسترينات الحلقية Cyclodextrins

يتشكل لدى معالجة النشاء بأنزيم خاص (الأميلاز المشتق من Bacillus macerans) مزيجاً من الديكسترينات الحلقية: سكاريدات متعددة ذات وزن جزيئي منخفض تنتمي لصف عام يدعى باسم قليلة السكاريدات oligosaccharides (oligo = قليل).

يتألف الديكسترين الحلقي من ست أو سبع أو ثمان، أو أكثر، من وحدات D-غلوكوز مرتبطة عبر روابط ألفا-1،4 بأسلوب ما مشكّلة حلقة ـ سوار سلسلي كل حلقة فيه هي بيرانوز سداسي الأضلاع. هذه الحلقات هي بشكل الكعكة المحلاة (دونات)، لا بل هي إيترات تاجية (الفقرة 19.13)، لكنها ذات عدد من الفروقات المهمة. إن لأصغر هذه المركبات، α-حلقي ديكسترين، قطراً يعادل نحو مرتين قطر 18-تاج-6، وثقبه (4.5 Å)أوسع بنحو الضعف.

يتناقص هذا الثقب تدريجاً بشكل طفيف. لذلك يظهر الجزيء بشكل يشبه الدلو الصغير الذي لا قعر له (انظر

الشكل 4.35). تشكل الجوانب حلقة مؤلفة من ستة أو أكثر من سداسيات الوجوه. يتوضع كل وجه منها في مستوٍ من الجوانب، وبالتالي، فإن عمق الدلو هو عرض الحلقة البيرانوزية. تتوضع خارج الدلو وحول الحافة «العلوية» الأكبر، زمر OH– الثانوية العائدة لـ C–2 و C–3؛ وحول الحافة «السفلية» الصغرى تتوضع زمر OH– العائدة لـ C–6، أي زمر CH_2OH–. ويتألف الجزء الداخلي من الدلو من ثلاثة طوابق متوضعة واحدة فوق الأخرى: طابقان من C–H، وبينهما طابق من O الغليكوزيدية.



الشكل 4.35 : رسم تخطيطي يمثل α–حلقي ديكسترين. تبدو زمر الـ OH– الثانوية متوجهة نحو الخارج من الحافة «العلوية»، في حين تبدو زمر CH_2OH– متوجهة نحو الخارج من الحافة «السفلية».يبطن التجويف بروابط C–H و O–غليكوزيدية في ثلاثة طوابق متوضعة الواحد فوق الآخر.

يستطيع حلقي ديكسترين أن يعمل مثل الإيتر التاجي مضيفاً لجزيئات زائرة. ففي الواقع، كانت الصلة بخاصية حلقي الديكسترينات هي سبب إدراك الأول للظاهرة المعروفة الآن باسم العلاقة مضيف ـ زائر. لكن وخلافاً للإيترات التاجية يتمتع حلقي الديكسترين بسطح خارجي قطبي محب للماء، وبسطح داخلي هو نسبياً غير قطبي ومحب للشحوم. ويقود ذلك بصورة طبيعية إلى نتيجتين مهمتين: (أ) يستضيف الديكسترين الحلقي في جوفه المحب للشحوم على نحو نموذجي زائراً، ليس أيوناً بل جزيئاً عضوياً غير قطبي أو الطرف غير القطبي من جزيء عضوي، و(ب) تمنح خاصية حب الماء التي يتميز بها السطح الخارجي لحلقي الديكسترين إمكانية ذوبانه في الماء نتيجة تشكل المعقد الناشيء بينهما. بذلك يتوطن الجزيء الزائر بالاعتماد على حجمه وقطبيته، مع الحجم الخاص لحلقي الديكسترين.

يمكن استخدام الديكسترينات الحلقية لتحضير التفاعلات العضوية، غالباً مع انتقائية للناحية وعلى درجة عالية من الانتقائية الفراغية. والأهم من ذلك، تستخدم كموديلات بسيطة نسبياً لدراسة فعل الأنزيمات.

يظهر تأثير الديكسترينات الحلقية على التفاعلات الكيميائية بعدة طرق:

(أ) تستطيع هذه المركبات ببساطة إخفاء أجزاء معينة من الجزيء الزائر، بينما تعرِّض الأجزاء الأخرى منه للتفاعل.

(ب) باستطاعتها تغيير تهايؤ الجزيء الزائر.

(جـ) توفر البطانة lining المحبة للشحوم وسطاً غير قطبي للجزيء الزائر، لكن ضمن مذيب قطبي.

(د) تستطيع زمر OH– الإسهام في التفاعل، إما مباشرة ـ كأسس ونوكليوفيلات أو كمراكز للارتباط الهيدروجيني ـ أو عبر المركبات المتوسطة المؤقتة (مثل الإسترات) المتشكلة بالتفاعل مع المضيف أو مع الكاشف المهاجم.

تأتي الفائدة التطبيقية للديكسترينات الحلقية كموديلات أنزيمية من حقيقة أنها تشبه الأنزيمات (انظر، مثالاً، الفقرة 18.36)، إذ أنها ترتبط أولاً مع الركيزة ومن ثم تؤثر فيها عبر زمر المتبادلات، فتبدو بوضوح، مثالا على التناغم المتبادل السمفوريا symphoria.

مسألة 17.35 أُثبتت بنية الديكسترينات الحلقية، ليس فقط بالتحليل بوساطة أشعة X، وإنما أيضاً بدليل من النوع الذي عالجناه للتو. تحدث بالتفصيل عن الاستجابة المتوقعة من الديكسترينات الحلقية تجاه كل من الكواشف أو التحاليل التالية: (أ) محلول فهلنغ، (ب) حلمهة حمضية، (جـ) متيلة متبوعة بحلمهة حمضية، (د) حمض فوق اليوديك، (هـ) تعيين الوزن الجزيئي.

مسألة 18.35 عندما يُمسَك بنزين سلفونات الصوديوم بوساطة α-حلقي الديكسترين، يُعرف بأن إحدى نهايتي الجزيء ستبرز منه. أي من النهايتين تتوقع أن تكون النهاية المقصودة، ولماذا؟

مسألة 19.35 يمكن لمزيج مؤلف من α-، وβ-، وγ-الديكسترينات الحلقية (الذي يحتوي على التوالي على ست وسبع وثمان وحدات من الغلوكوز) أن يُفصل بالترسيب الانتقائي لكل مكون بُعَيْدَ الإضافة المتعاقبة لثلاثة مركبات: حلقي الهكسان، وفلورو البنزين، والانتراسين (الفقرة 12.14). أي مركب يترسب، وأي حلقي ديكسترين، ولماذا؟

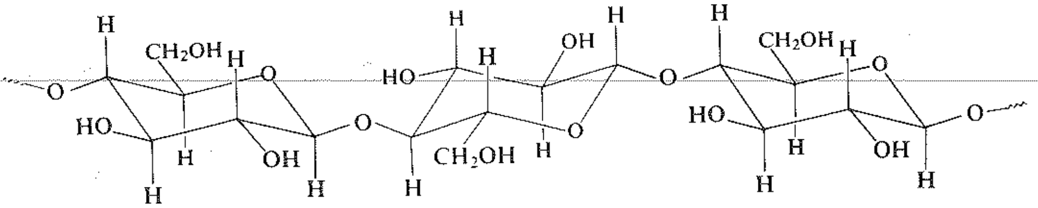
مسألة 20.35 يمكن للديكسترينات الحلقية أن تستعمل لفصل مزيج من أورتو وميتا وبارا سيمينات cymenes (مماكبات إيزوبروبيل التولوين). هل باستطاعتك الاقتراح كيف يمكن أن يجري ذلك؟

11.35 بنية السيلولوز Structure of cellulose

السيلولوز هو المكون الرئيس للخشب والنسج النباتية. فالقطن مثلاً هو تقريباً سيلولوز نقي، فهو غير قابل للذوبان في الماء وعديم الطعم، إنه كاربوهيدرات غير مرجع. وتعزى هذه الخصائص، على الأقل جزئياً، إلى الوزن الجزيئي المرتفع للجزيء.

يملك السيلولوز صيغة مجملة $(C_6H_{10}O_5)_n$. وتؤدي الحلمهة الحمضية الكاملة للجزيء إلى الحصول على D-(+)-غلوكوز كسكاريد أحادي فقط. بينما تعطي الحلمة الكاملة للسيليلوز الممتيل مردوداً عالياً من 2،3،6-ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز. فهو مثل النشاء، لذلك يتألف السيلولوز من سلاسل من وحدات D-غلوكوز بحيث ترتبط كل وحدة بالرابطة الغليكوزيدية مع C-4 من الوحدة التالية.

يختلف السيلولوز عن النشاء في التشكيل الفراغي للارتباط الغليكوزيدي. إذ تعطي معالجة السيلولوز بأنهيدريد الأسيتيك وحمض الكبريت ثمان-*O*-أسيتيل سيلوبيوز، وهناك دليل على أن كافة الروابط الغليكوزيدية في السيلولوز، تشبه تلك الموجودة في (+)-سيلوبيوز، وهي ارتباطات بيتا.



السيلولوز

تقدَّر الأوزان الجزيئية للسيليلوز بالطرق الفيزيائية وتبلغ ما بين 250000 إلى المليون أو أكثر، وتبدو على الأرجح أنها تضم على الأقل 1500 وحدة غلوكوز في الجزيء الواحد. أعطي تحليل الزمرة الطرفية بكلا المتيلة والأكسدة بحمض اليوديك أطوالاً للسلاسل تزيد عن 1000 وحدة غلوكوز في السلسلة الواحدة. ودلَّ التحليل بأشعة X والمجهر الالكتروني على أن هذه السلاسل الطويلة متوضعة جنباً إلى جنب على هيئة حِزَم، يتماسك بعضها مع بعض، دون شك، بالروابط الهيدروجينية التي تنشأ بين عدد من زمر الـ OH– المتجاورة. تلتف هذه الحزم مع بعضها لتشكل بنى تشبه الحبل. تتجمع هذه البنى لتشكل الخيوط الشعرية التي نعرفها. بينما في الخشب تنطمر هذه «الحبال» السيلولوزية في الليغنين معطية بنية تشبه الاسمنت المسلّح.

12.35 تفاعلات السيلولوز Reactions of cellulose

رأينا أن الروابط الغليكوزيدية في السيلولوز تنكسر بفعل الحمض، ويعطي كل جزيء من السيلولوز عدداً من جزيئات D-(+)-غلوكوز. الآن دعنا نرى بصورة مختصرة تفاعلات السيلولوز التي تبقى فيها السلسلة سليمة دون أذى بصورة أساسية. تحتوي كل وحدة غلوكوز في السيلولوز على ثلاث زمر OH– حرة؛ وهذه هي المواقع التي يحدث فيها التفاعل.

تجرى هذه التفاعلات على السيلولوز من أجل تعديل خواص الأنواع الرخيصة المتوافرة، والحصول على بوليمرات جاهزة بعمليات صناعية ضخمة.

يشكل السيلولوز **الإسترات** مثل أي كحول آخر. إذ يتحول السيلولوز لدى معالجته بمزيج من حمض النتريك وحمض الكبريت إلى نترات السيلولوز. وتعتمد خواص هذا المنتج واستعمالاته على درجة النترتة. فمثلاً، إن القطن المتفجر guncotton، الذي يستعمل في صنع مسحوق البارود اللادخاني هو إلى حد كبير سيليلوز منترت كلياً، وغالباً ما يدعى باسم السيلولوز ثلاثي النترات (ثلاثة زمر نترات لكل وحدة غلوكوز). أما البيروكسيلين فهو مادة أقل نترتة وتحتوي على ما بين اثنتين و ثلاث زمر نترات لكل وحدة غلوكوز. وقد استُعمل في صناعة اللدائن مثل السيلولويد والكولوديون، المستخدمة في صنع شرائح أفلام التصوير وفي اللكر. لكن من مساوئ هذا المنتج أنه سريع الالتهاب، ويشكل لدى احتراقه أكاسيد نتروجينية عالية السمية.

يتحول السيلولوز إلى مشتق ثلاثي الأسيتات لدى معالجته بأنهيدريد الأسيتيك وحمض الأسيتيك وبحضور قليل من حمض الكبريت. وتزيح الحلمهة الجزئية لهذا المنتج بعضاً من زمر الأسيتات، كما وتقطّع السلسلة إلى أجزاء أقصر (200 إلى 300 وحدة لكل جزء). وتعطي أسيتات السيلولوز (عادة ثنائي الأسيتات) المنتج المهم من الوجهة التجارية. يعرف عن أسيتات السيلولوز أنها أقل عرضة للاشتعال من نترات السيلولوز، وقد استُعيض بها عن النترات في العديد من التطبيقات العملية، مثل تصنيع أفلام التصوير الأمينة. وعند إمرار محلول أسيتات السيلولوز في الأسيتون قسراً عبر ثقوب أو شقوق دقيقة يتبخر المذيب وتخرج شعيرات صلبة، تعرف الخيوط المصنوعة من هذه الشعيرات باسم رايون الأسيتات.

لدى معالجة الكحول بثنائي كبريت الكربون في وسط مائي من هيدروكسيد الصوديوم نحصل على مركب يُعرف باسم كسنتات xanthate. وتقود معالجة الكسنتات بالمحلول الحمضي إلى ظهور المواد الأولية من جديد.

$$RONa + S{=}C{=}S \longrightarrow RO{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}SNa$$

كسانتات

$$\xrightarrow{H^+} ROH + CS_2$$

يخضع السيلولوز إلى تفاعل مشابه مشكلاً كسنتات السيلولوز، التي تذوب في الأوساط القلوية معطية تبددات غروية لزجة تدعى الفيسكوز.

لدى إمرار الفيسكوز قسراً عبر ثقوب دقيقة إلى داخل حمام حمضي يتجمد السيلولوز بشكل شعيرات دقيقة تعطي خيوطاً من المادة المعروفة بالرايون. هناك عمليات أخرى لصنع الرايون، لكن عملية تشكل الفيسكوز ما تزال العملية الرئيسة المستخدمة في الولايات المتحدة. أما إذا مُرر الفيسكوز قسراً عبر شقوق ضيقة, فيتجمد السيلولوز ويخرج بهيئة صفائح رقيقة تستعمل بعد معالجة سطحها بالغليسرول ليصبح ناعم الملس، كرقائق وقائية (سلوفان).

يؤلكل السيلولوز في الصناعة، مشكلاً الإيترات بفعل كلوريدات الألكيل (لكونه أقل ثمناً من السلوفان) بحضور قلوي.

من الصعب في هذه التفاعلات تجنب تدرك سلاسل السيلولوز الطويلة. وتعد إيترات المتيل والإتيل والبنزيل للسيلولوز مركبات مهمة في إنتاج الأنسجة، والأفلام، ومختلف المواد اللدائنية.

مسائل

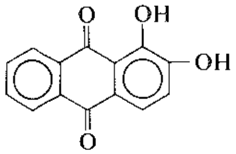
1. وجد (+)-جنتيبيوز $C_{12}H_{22}O_{11}$ (+)-gentiobiose في جذور الجنتيان. إنه سكر مرجع، يشكل الأوزازون، ويستجيب للتدوير المتبادل، ويتحلمه في المحلول الحمضي أو بالإيمولسين معطياً D-غلوكوز. وتعطي متيلة (+)-جنتيبيوز المتبوعة بالحلمهة 2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز و2،3،4-ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز. ما هي بنية (+)-جنتيبيوز، وما هو الاسم المنهجي له؟

2. (أ) (+)-تريهالوز (+)-Trehalose، $C_{12}H_{22}O_{11}$، سكر غير مرجع، يوجد في فطور المشروم الفتية، ويعطي لدى حلمهته بالمحلول الحمضي أو بالمالتاز D-غلوكوز فقط. وتعطي المتيلة مشتق ثماني-*O*-متيل، الذي يقود تحت تأثير الحلمهة إلى الحصول على 2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-غلوكوز فقط. ما هي بنية (+)-تريهالوز، وما هو الاسم المنهجي له؟

(ب) يشبه (−)-إيزوتريهالوز و (+)-نيوتريهالوز التريهالوز في معظم النواحي. مع ذلك، يحلمه إيزوتريهالوز إما بالإيمولسين أو بالمالتاز. في حين يحلمه نيوتريهالوز بالإيمولسين فقط. ما هي البنى، وما هما الاسمان المنهجيان لهذين المركبين الكربوهيدراتيين؟

3. يُحصل على حمض روبيريتريك Ruberythric، $C_{25}H_{26}O_{13}$، وهو غليكوزيد غير مرجع، من جذر الفُوَّه madder root. تعطي الحلمهة الكاملة له الأليزارين $C_{14}H_{8}O_{4}$، وD-غلوكوز وD-كسيلوز في حين تعطي الحلمهة المتدرجة الأليزارين وبريمفروز primeverose، $C_{11}H_{20}O_{10}$. وتعطي أكسدة البريمفروز بماء البروم، المتبوعة بالحلمهة، حمض D-غلوكونيك وD-كسيلوز. وينتج عن متيلة البريمفروز المتبوعة بالحلمهة 2،3،4-ثلاثي-*O*-متيل-D-كسيلوز و2،3،4-ثلاثي-*O*-متيل-D-غلوكوز.

ما هي البنية أو البنى الممكنة لحمض روبيريتريك؟ كيف يمكن إزالة أي شكوك قد تظهر.



الأليزارين

4. وجد (+)–رافينوز Raffinose–(+) في ميلاس الشمندر، وهو سكر غير مرجع، له الصيغة المجملة $C_{18}H_{32}O_{16}$. ينتج عن حلمهته بحمض الـ D–فركتوز وD–غالاكتوز وD–غلوكوز، وتعطي حلمهته بأنزيم α–غالاكتوزيداز D–غالاكتوز والسكاروز، بينما تقود حلمهته بأنزيم الانفرتاز (الأنزيم الذي يشطر السكاروز) إلى الحصول على D–فركتوز والسكاريد الثنائي ميليبوز.

تؤدي متيلة الرافينوز المتبوعة بالحلمهة إلى 1،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–فركتوز، و2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–غالاكتوز، و2،3،4–ثلاثي–*O*–متيل–D–غلوكوز.

ما هي بنية الرافينوز؟ وما هي بنية الميليبيوز؟

5. يوجد (+)–ميليزيتوز Melezitose–(+) في عسل النحل، وهو سكر غير مرجع، له الصيغة المجملة $C_{18}H_{32}O_{16}$. تعطي الحلمهة الحمضية D–فركتوز ومولين من D–غلوكوز، بينما تقود الحلمهة الجزئية إلى الحصول على D–غلوكوز والسكاريد الثنائي التورانوز. وينتج عن حلمهته بحضور المالتاز D–غلوكوز وD–فركتوز، في حين ينتج السكاروز لدى حلمهته بأنزيم آخر.

تقود متيلة الميليزيتوز المتبوعة بالحلمهة إلى الحصول على 1،4،6–ثلاثي–*O*–متيل–D–فركتوز ومولين من 2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–غلوكوز.

(أ) ما هي بنية الميليزيتوز المتوافقة مع هذه الحقائق وما هي بنية التورانوز؟

يتفاعل الميليزيتوز مع أربعة مولات من HIO_4 معطياً مولين من حمض الفورميك ولكن دون أن يعطي الفورم ألدهيد.

(ب) أثبت أن غياب الفورم ألدهيد يشير إلى بنية فورانوزية أو بيرانوزية تخص وحدة الفركتوز، أو بنية بيرانوزية أو سبتانوزية (حلقة سباعية أضلاع) لوحدتي الغلوكوز.

(جـ) ما هو عدد مولات HIO_4 التي ستستهلك وكم عدد مولات حمض الفورميك التي ستنتج إذا كانت وحدتا الغلوكوز على شكل حلقتين سبتانوزيتين؟

(د) أجب عن السؤال (جـ) من أجل حلقة سبتانوزية واحدة وحلقة بيرانوزية واحدة.

(هـ) أجب عن السؤال (جـ) من أجل حلقتين بيرانوزيتين.

(و) ماذا تستطيع أن تقول فيما يخص حجم الحلقات في وحدات الغلوكوز؟

(ز) أجب عن السؤال (جـ) عندما يكون للفركتوز حلقة بيرانوزية، حلقة فورانوزية.

(ح) ماذا تستطيع أن تقول فيما يخص حجم الحلقة في وحدة الفركتوز؟

(ط) هل تتوافق معطيات الأكسدة مع بنية الميليزيتوز التي أعطيتها في (أ)؟

6. عزل العالم بان S. C. Pan (من مؤسسة جوزيف سيكرام وأولاده .Joseph E. Seagram and Sons, Inc) سكر (+)–البانوز panose –(+) أول مرة من إنماء Aspergillus niger على المالتوز. للبانوز وزن جزيئي يساوي 475 ـ 500 تقريباً. وتعطي حلمهته الغلوكوز والمالتوز ومماكب المالتوز الذي يدعى إيزومالتوز. ينتج عن متيلة وحلمهة البانوز كل من 2،3،4–ثلاثي–، و2،3،6–ثلاثي–، و2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–غلوكوز بكميات متساوية المولات بصورة أساسية. ويستدعي التدوير الموجب للبانوز استبعاد أي إمكانية لارتباطات من نوع β.

(أ) ما هو عدد وحدات السكاريد الأحادي التي تؤلف البانوز؟ وما هو عدد الطرق الممكنة لترتيبها؟

(ب) لا تعطي أكسدة البانوز إلى حمض الدونيك، المتبوعة بالحلمهة المالتوز، بينما يعطي إرجاع البانوز إلى بانيتول، المتبوع بالحلمهة الغلوسيتول والمالتيتول (منتَج إرجاع المالتوز). هل باستطاعتك الآن رسم بنية إيزو المالتوز؟

(جـ) يمكن للبانوز وإيزو المالتوز أن يُعزلا من منتجات الحلمهة الجزئية للأميلوبكتين. ما هي علاقة ذلك مع بنية الأميلوبكتين؟

7. اقترح صيغاً بنيوية للسكاريدات المتعددة التالية، متناسياً الكيمياء الفراغية للارتباطات الغلكيوزيدية:

(أ) ينتج عن الأرابان araban المعزول من قشور الفول السوداني لدى حلمهته L–أرابينوز فقط. وتعطي المتيلة المتبوعة بالحلمهة كميات متساوية من مولات 2،3،5–ثلاثي–*O*–متيل–L–أرابينوز، و2،3–ثنائي–*O*–متيل–L–أرابينوز، و3–*O*–متيل–L–أرابينوز.

(ب) يعطي المانّان mannan المعزول من الخميرة بالحلمهة D–مانّوز فقط. كما تقود المتيلة المتبوعة بالحلمهة إلى الحصول على 2،3،4،6–رباعي–*O*–متيل–D–مانّوز، و2،4،6–ثلاثي–*O*–متيل–D–مانّوز، و3،4،6–ثلاثي–*O*–متيل–D–مانّوز، و3،4–ثنائي ـ متيل–D–مانوز بالنسب الجزيئية 2:1:1:2، بالإضافة إلى كميات صغيرة من 2،3،4–ثلاثي–*O*–متيل–D–مانّوز.

8. عندما يغلى الكسيلان (انظر المسألة 16.35) مع محلول مخفف لحمض الهيدروكلوريك، ينجرف بالبخار سائل ذو رائحة مستساغة من الفورفورال، $C_5H_4O_2$. يعطي الفورفورال اختبارات إيجابية مع كاشفي تولانز وشيف، وهو يشكل الأوكسيم والفنيل هيدرازون ولكن دون الأوزازون. يمكن أن يُؤكسد الفورفورال بـ $KMnO_4$ معطياً المركب A، $C_5H_4O_3$، الذي يذوب في المحلول المائي لـ $NaHCO_3$.

يمكن أن ينتزَع الكربوكسيل بسهولة من المركب A والحصول على B، C_4H_4O، الذي يعطي لدى هدرجته المركب C، C_4H_8O. لكن المركب C لا يعطي اختبارات إيجابية للزمر الوظيفية باستثناء الذوبانية في H_2SO_4 المركز والبارد، وهو يعطي اختبارات سلبية لعدم الإشباع مع المحاليل المخففة من $KMnO_4$ أو CCl_4/Br_2.

تؤدي المعالجة المطولة لـ C مع HCl إلى الحصول على D، $C_4H_8Cl_2$، الذي يعطي لدى معالجته بـ KCN المركب E، $C_6H_8N_2$. ويمكن للمركب E أن يحلمه معطياً F، $C_6H_{10}O_4$، الذي يمكن مطابقته مع حمض الأديبيك.

ما هي بنية الفورفورال؟ وما هي بنية المركبات A حتى E؟

9. اكتب بنية ملائمة لكل من السكاريدات المتعددة التالية:

(أ) يستعمل حمض الألجينيك Alginic acid، الذي يحصل عليه من الطحلب البحري seaweed كعامل تثخين في المثلجات وغيرها من الأطعمة. ينتج عن حلمهته فقط حمض D–مانّورونيك D-mannuronic acid. في حين تعطي

المتيلة المتبوعة بالحلمهة حمض 2،3–ثنائي–O–متيل–D–مانّورونيك (حمض مانّورونيك هـو $HOOC(CHOH)_4CHO$.) ويعتقد أن تكون الروابط الغليكوزيدية في حمض الألجينيك من النوع بيتا.

(ب) يعد حمض البكتيك pectic acid المكون الرئيس للبكتين والمسؤول عن تشكيل الهلام من الفواكه وثمار التـوت. تعطي متيلة حمض البكتيك المتبوعة بالحلمهة حمض 2،3–ثنائي–*O*–متيـل–D–غـالاكتورونيك فقـط. ويعتقـد أن تكـون الروابط الغليكوزيدية في حمض البكتيك من النوع ألفا.

(جـ) يستعمل الأغار agar، المعزول من الطحالب البحرية، في إنماء العضويات الدقيقة. وتقـود حلمهتـه إلـى الحصـول على D–غالاكتوز وL–غالاكتوز وحمض الكبريت بالنسبة الجزيئية 9:1:1. في حين تعطي متيلة الأغار المتبوعة بالحلمهة 2،4،6–ثلاثي–*O*–متيل–D–غـالاكتوز، و2،3–ثنـائي–*O*–متيـل–L–غـالاكتوز، وحمـض الكبريت بنفـس النسـبة الجزيئية 9:1:1. ما هي الجوانب غير المؤكدة في البنية التي تقترحها؟

10. يعد السكاريد المتعدد (وزن جزيئي نحو 150000) المكون الرئيس للمحفظة المحيدة بالنوع II لجرثوم ذات الرئـة الفصّية pneumococcus. والمـادة المسؤولة عـن الانتقائيـة فـي تفاعلاتـه المسـتضد ـ ضـد antigen-antibody. تعطـي حلمهته كميات متساوية من مولات D–غلوكوز وحمض D–غلوكورونيـك، $HOOC(CHOH)_4CHO$: فـي حيـن تعطـي الحلمهة الحذرة حمض سيلوبيورونيك (الحمض أورونيـك المشـتق مـن السـيليبيوز) تعطي متيلتـه المتبوعـة بالحلمهـة كميات متساوية المولات من 2،3،6–ثلاثي–*O*–متيل–D–غلوكوز، وحمض 2،4–ثنائي–*O*–متيل–D–غلوكورونيك. ما هي البنية المتوقعة لهذا السكاريد المتعدد؟

11. اكتب بنى للمركبات G حتى J:

أميلوز + HIO_4 ⟵ G + قليل من HCHO و HCOOH

G + ماء البروم ⟵ H

H + H_2O، H^+ ⟵ $(C_4H_8O_5)I + (C_2H_2O_3)J$

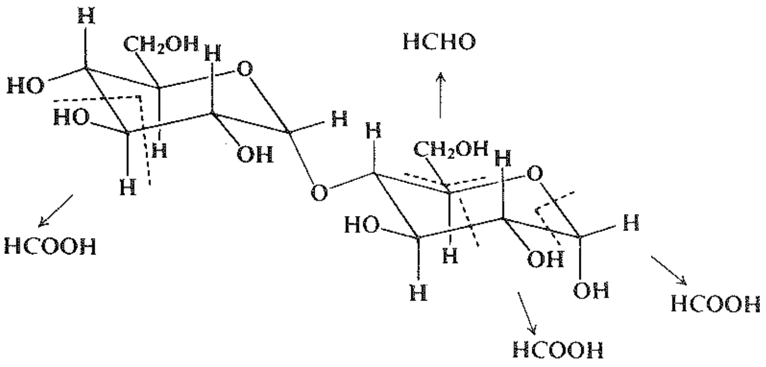
12. يمكن للكلورة العطرية أن تحدث ليس فقط بحمض تحت الكلوري HOCl، (المسألة 5.15)، وإنما أيضاً بوسـاطة تحت هاليتات الألكيل، ROCl، المتشكلة بالتفاعل بين الكحولات و HOCl.

(أ) أوجز كافة الخطوات المحتملة في آلية الكلورة المحفزة حمضياً للأنيسول بوسـاطة ثـالثي–بوتيـل هيبوكلوريـت، t-BuOCl.

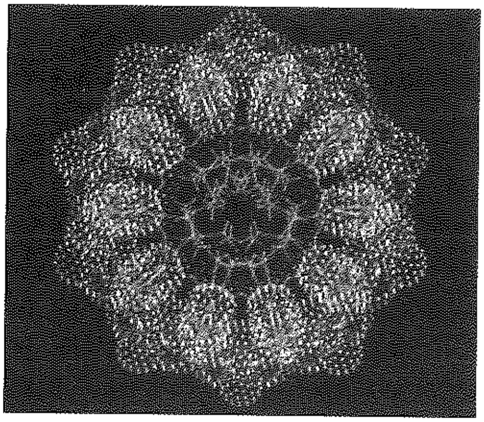
(ب) تعطي كلورة الأنيسول بـ HOCl أو t-BuOCl مزيجاً من أورتو وبارا كلورو الأنيسولات. مـن جهـة ثانيـة، تعطي الكلورة بـ HOCl بحضور α–حلقي الدكسترين المنتج بارا حصراً، وتجري بسرعة أكـثر ممـا تجـري فـي حـال غيـاب حلقي–الدكسترين. كف يمكنك تفسير كل من انتقائية الناحية وزيادة السرعة.

(جـ) يمارس α–حلقي الدكسترين الممتيل في كلا الموقعين C–2 و C–6 تأثيراً مشـابهاً لتـأثير حلقـي الدكسـترين غـير الممتيل. هل باستطاعتك الآن أن تكون أكثر دقة في إجابتك عن الفقرة (ب)؟

13. عندما يعالج مول واحد من سكاريد ثنائي مثل (+)–مالتوز بحمض فـوق اليوديـك (تحـت شـروط تجعـل حلمهـة الرابطة الغليكوزيدية أصغرية)، نحصل على ثلاثة مولات من حمض الفورميك (ومول واحد من الفورم ألدهيد).



(أ) وضّح ماذا يحدث للأميلوز (انظر إلى الصيغة في الفقرة 8.35) عندما يعالج بـــ HIO_4. (ب) كيـف أمكـن استعمال هذا التفاعل في تعيين طول السلسلة؟ (جـ) تقود أكسدة 540 ملغ من الأميلوز (من نبات الساغو) بـ HIO_4 إلى الحصول على 0.0102 ميلي مول من HCOOH ما هو طول سلسلة هذا الأميلوز؟



36

البروتينات والحموض النووية
Proteins and Nucleic Acids

البيولوجيا الجزيئية
Molecular Biology

1.36 البروتينات Proteins

اشتق الاسم «بروتين» من الكلمة اليونانية بروتيوس proteios التي تعني **الأول**. لقد كان اختيار هذا الاسم موفقاً. فالبروتينات من كل المركبات الكيميائية يجب، بالتأكيد، أن تأتي في الترتيب الأول لكونها مادة الحياة.

تشكل البروتينات جزءاً ضخماً من الجسم الحيواني، فتجعله متماسكاً وتقوم بتشغيله. توجد البروتينات في كل الخلايا الحية. إنها المادة الأساسية للجلد والعضلات والأوتار والأعصاب والدم والأنزيمات والأضداد والعديد من الهرمونات.

(إن الحموض النووية التي تضبط الوراثة هي فقط التي تستطيع أن تتحدى مكانة البروتينات، وتأتي أهمية الحموض النووية من كونها هي التي توجه اصطناع البروتينات).

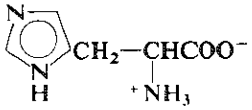
من الوجهة الكيميائية، تعد البروتينات بوليمرات عالية، فهي بولي أميدات، اشتقت من مونوميرات α-أمينو الحموض الكربوكسيلية. يضم جزيء مفرد من البروتين مئات أو حتى آلافاً من وحدات الحمض الأميني، إذ يمكن أن تكون هذه الوحدات منتمية إلى عشرين صنفاً مختلفاً. فعدد الاتحادات المختلفة، أي عدد جزيئات البروتين المتنوعة الممكنة هو أيضاً عدد غير محدود. فمن المحتمل أن تحتاج العضوية لعشرات الآلاف من البروتينات المتنوعة لتكوين وتشغيل الجسم الحيواني، وهذه المجموعة من البروتينات لا تتطابق مع المجموعة التي يحتاجها حيوان آخر من صنف آخر.

في هذا الفصل سوف ندرس أولاً كيمياء الحموض الأمينية، ومن ثم سندرس البروتينات التي تتشكل فيها. وسيكون هدفنا الرئيس إلتماس الطرائق التي استنبطت بواسطتها بنى هذه الجزيئات الضخمة المعقدة، وكيف استقر كل هذا العمل، في التحليل الأخير، على المبادىء الأساسية للنظرية البنيوية العضوية، أي على مفاهيم زاوية الرابطة وطولها، وحجم الزمرة وشكلها، والارتباط الهيدروجيني، والطنين، والحمضية والأساسية، والفعالية الضوئية، والتشكيل والتهايؤ.

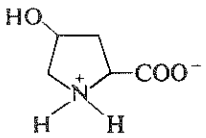
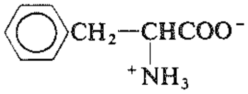
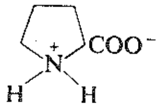
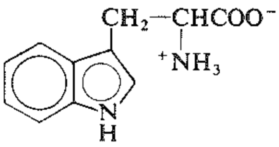
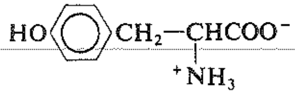
2.36 بنية الحموض الأمينية Structure of amino acids

يقدم الجدول 1.36 البنى والأسماء لـ 23 حمضاً من الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات. إن عدداً محدداً من هذه الحموض (المعلمة بـ «ض») هي الحموض الأمينية الضرورية، التي يجب أن تغذى بها الحيوانات اليافعة إذا ما أريد لها أن تنمو على نحو سليم؛ فمن الواضح أنه ليس باستطاعة العضوية الحيوانية أن تصطنع هذه الحموض الأمينية الخاصة من مواد أخرى موجودة في طعامها.

الجدول 1.36 : الحموض الأمينية الطبيعية

الاسم	الرمز المختصر	الصيغة
(+)-ألانين	Ala A	$CH_3-CH(^+NH_3)COO^-$
(+)-أرجنين ض	Arg R	$H_2NC(=^+NH_2)NHCH_2CH_2CH_2-CH(NH_2)COO^-$
(-)-أسبارجين	Asn N	$H_2NCOCH_2-CH(^+NH_3)COO^-$
(+)-حمض أسبارتيك	Asp D	$HOOCCH_2-CH(^+NH_3)COO^-$
(-)-سيستئين	Cys C	$HSCH_2-CH(^+NH_3)COO^-$
(-)-سيستين	Cys–Cys	$^-OOCCH(^+NH_3)-CH_2S-SCH_2-CH(^+NH_3)COO^-$
(+)-حمض غلوتاميك	Glu E	$HOOCCH_2CH_2-CH(^+NH_3)COO^-$
(+)-غلوتامين	Gln Q	$H_2NCOCH_2CH_2-CH(^+NH_3)COO^-$
غليسين	Gly G	$CH_2(^+NH_3)COO^-$
(-)-هيستدين ض	His H	

ض: حمض أميني ضروري.

الاسم	الرمز المختصر	الصيغة
(–)–هيدروكسي ليزين	Hyl	$^{+}H_3NCH_2\underset{\mid \atop OH}{C}HCH_2CH_2-\underset{\mid \atop NH_2}{C}HCOO^-$
(–)–هيدروكسي برولين	Hyp	
(+)–إيزولوسين ض	Ile I	$CH_3CH_2CH(CH_3)-\underset{\mid \atop {}^{+}NH_3}{C}HCOO^-$
(–)–لوسين ض	Leu L	$(CH_3)_2CHCH_2-\underset{\mid \atop {}^{+}NH_3}{C}HCOO^-$
(+)–ليزين ض	Lys K	$^{+}H_3NCH_2CH_2CH_2CH_2-\underset{\mid \atop NH_2}{C}HCOO^-$
(–)–ميثيونين ض	Met M	$CH_3SCH_2CH_2-\underset{\mid \atop {}^{+}NH_3}{C}HCOO^-$
(–)–فنيل ألانين ض	Phe F	
(–)–برولين	Pro P	
(–)–سيرين	Ser S	$HOCH_2-\underset{\mid \atop {}^{+}NH_3}{C}HCOO^-$
(–)–ثريونين ض	Thr T	$CH_3CHOH-\underset{\mid \atop {}^{+}NH_3}{C}HCOO^-$
(–)–تريبتوفان ض	Trp W	
(–)–تيروزين	Tyr Y	
(+)–فالين ض	Val V	$(CH_3)_2CH-\underset{\mid \atop {}^{+}NH_3}{C}HCOO^-$

نرى أن كافة الحموض الأمينية هي ألفا-أمينو، وفي حالتي البرولين وهيدروكسي البرولين تشكل الزمرة الأمينية جزءاً من حلقة البيروليدين. تضفي هذه الخاصية العامة على الحموض الأمينية جملة من الصفات الكيميائية المشتركة، إحدى هذه الصفات هي المقدرة على تكوين سلاسل طويلة من البولي أميد التي تؤلف البروتينات. وسنركّز اهتمامنا على هذه الخواص الكيميائية المشتركة.

من جهة أخرى، تتمايز بنى هذه المركبات كثيراً إلى حد بعيد. فبالإضافة للزمرة الكربوكسيلية والزمرة الأمينية ألفا، فإن بعضاً من الحموض الأمينية تشتمل على زمرة كربوكسيلية إضافية (مثل حمض الأسبارتيك أو حمض الغلوتاميك)، أو على زمرة كربوكسيلية كامنة بهيئة كربوكسي أميد (مثل أسبارجين)؛ تدعى هذه الحموض **بالحموض الأمينية الحمضية**. بينما يشتمل بعض من الحموض على زمرة أساسية إضافية، التي قد تكون زمرة أمينو (مثل ليزين)، أو زمرة غوانيدين (أرجينين)، أو حلقة الإيميدازول (هيستيدين). تدعى هذه الحموض **الحموض الأمينية الأساسية**. كما تشتمل بعضاً من الحموض الأمينية على البنزين أو على منظومات حلقية لامتجانسة وعلى زمر هيدروكسيل فينولية أو كحولية، وعلى ذرات هالوجين أو كبريت. وتستجيب كل من هذه المنظومات الحلقية أو الزمر الوظيفية لجملة من التفاعلات النموذجية الخاصة بكل منها. (انظر الشكل 1.36).

3.36 الحموض الأمينية بوصفها أيونات ثنائية القطب Amino acids as dipolar ions

على الرغم من أن الحموض الأمينية تظهر عموماً مشتملة على زمرة أمينو وزمرة كربوكسيل $H_2NCHRCOOH$، فإن هناك خواصاً فيزيائية وكيميائية تبدو غير متوافقة مع هذه البنية:

(أ) الحموض الأمينية، خلافاً للأمينات والحموض الكربوكسيلية، هي بلورات صلبة غير طيارة تنصهر متفككة في درجات الحرارة المرتفعة.

(ب) لا تذوب الحموض الأمينية في المذيبات اللاقطبية مثل إيتر البترول أو البنزين أو الإيتر، لكنها تذوب في الماء بصورة يمكن إدراكها.

(جـ) تسلك محاليلها المائية سلوكاً مشابهاً لمحاليل المواد التي لها عزم ثنائي قطب مرتفع.

(د) إن ثابتي الحموضة والأساسية لزمرتي $-COOH$ و $-NH_2$ منخفضان إلى درجة كبيرة، فمن أجل الغليسين، مثلاً، نجد أن $K_a = 1.6 \times 10^{-10}$ و $K_b = 2.5 \times 10^{-12}$، في حين يكون لمعظم الحموض الكربوكسيلية قيم لـ K_a من مرتبة 10^{-5} ولأغلب الأمينات الأليفاتية قيم لـ K_b من مرتبة 10^{-4}.

تتوافق كل هذه الخواص إلى حد كبير مع بنية الأيون ثنائي القطب للحموض الأمينية (I).

$$^{+}H_3N{-}CHR{-}COO^{-}$$

I

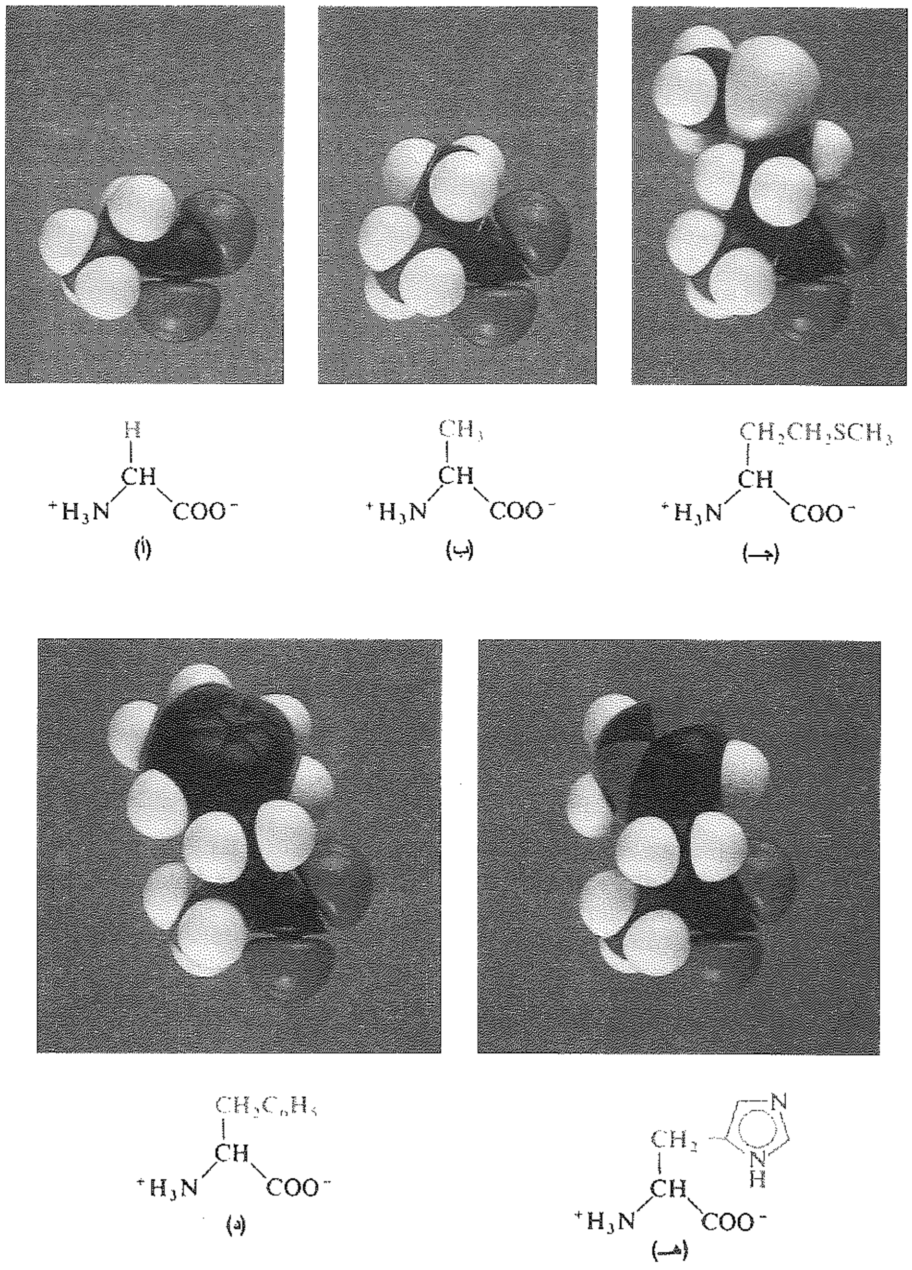
الحموض الأمينية: أيونات ثنائية القطب

إن الخواص الفيزيائية - نقطة الانصهار، الذوبان، وعزم ثنائي القطب المرتفع - هي تماماً كما يتوقع لمثل هذا الملح. وتصبح الخواص حمض - أساس أيضاً قابلة للاستنتاج عندما ندرك أن K_a المقاسة فعلياً تعود لحمضية أيون الأمونيوم RNH_3^+،

$$^{+}H_3NCHRCOO^{-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{+} + H_2NCHRCOO^{-}$$

حمض

$$\frac{[H_3O^{+}][H_2NCHRCOO^{-}]}{[^{+}H_3NCHRCOO^{-}]} = K_a$$



الشكل 1.36 : نماذج لبعض الحموض الأمينية، $^{+}H_3N\text{-}\underset{}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}H\text{-}COO^{-}$. (أ) غليسين، (ب) ألانين، (جـ) ميثيونين، (د) فنيل آلانين، (هـ) هيستيدين. تحتوي كل هذه الحموض على البنية الجوهرية ذاتها، لكنها تختلف فيما بينها بالسلسلة الجانبية R. تتألف البروتينات من وحدات من الحموض الأمينية، إذ يعطي التسلسل الخاص للسلاسل الجانبية فيها لكل بروتين جملة مميزة من الخواص.

بينما يعزى K_b فعلياً لأساسية أيون الكربوكسيلات $RCOO^-$.

$$^{+}H_3NCHRCOO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^{+}H_3NCHRCOOH + OH^-$$

أساس

$$\frac{[^{+}H_3NCHRCOOH][OH^-]}{[^{+}H_3NCHRCOO^-]} = K_b$$

ترتبط القيمة الحمضية والأساسية للحمض وأساسه المرافق (مثل CH_3COOH و CH_3COO^- أو $CH_3NH_3^+$ و CH_3NH_2) في المحلول المائي، بالعلاقة $K_b \times K_a = 10^{-14}$. فمن ذلك يمكن أن يحسب أن K_a هو من مرتبة 1.6×10^{-10} من أجل $-NH_3^+$ للغليسين، مما يشير إلى أن $K_b = 6.3 \times 10^{-5}$ من أجل $-NH_2$: وهي قيمة معقولة للأمين الأليفاتي. وبنفس الأسلوب، نجد أن K_b هو من مرتبة 2.5×10^{-12} من أجل $-COO^-$ للغليسين مما يشير إلى أن $K_a = 4 \times 10^{-3}$ من أجل $-COOH$: وهي قيمة مقبولة للحمض الكربوكسيلي المحتوي على زمرة $-NH_3^+$ الساحبة للالكترونات.

فلدى جعل محلول الحمض الأميني قلوياً، ينقلب الأيون ثنائي القطب I إلى الأنيون II، إذ يزيح أيون الهيدروكسيد، الأساس القوي، بروتوناً من أيون الأمونيوم مستبدلاً الأمين، الأساس الضعيف، به.

$$\underset{\text{I}}{^{+}H_3NCHRCOO^-} + OH^- \rightleftharpoons \underset{\text{II}}{H_2NCHRCOO^-} + H_2O$$

حمض قوي — أساس قوي — أساس ضعيف — حمض ضعيف

ولدى جعل محلول الحمض الأميني حمضياً، ينقلب الأيون ثنائي القطب I إلى الكاتيون III: إذ يتخلى الحمض القوي، H_3O^+، عن بروتون لأيون الكربوكسيلات، محولاً إياه إلى حمض كربوكسيلي ضعيف.

$$\underset{\text{I}}{^{+}H_3NCHRCOO^-} + H_3O^+ \rightleftharpoons \underset{\text{III}}{^{+}H_3NCHRCOOH} + H_2O$$

أساس قوي — حمض قوي — حمض ضعيف — أساس ضعيف

بإيجاز، تعد $-NH_3^+$ هي الزمرة الحمضية للحمض الأميني البسيط مثل الغليسين وليست $-COOH$، وبالمقابل تكون الزمرة الأساسية هي $-COO^-$ وليست $-NH_2$.

مسألة 1.36 يشتمل الحمض الأميني على زمرتين أساسيتين، في محلول قلوي، $-NH_2$ و $-COO^-$. أي منهما أشد أساسية؟ إلى أي زمرة سيتوجه البروتون بصورة مفضلة في حال إضافة حمض للمحلول؟ ما هو المنتج المتشكل؟

مسألة 2.36 في محلول حمضي، يشتمل الحمض الأميني على زمرتين حمضيتين $-NH_3^+$ و $-COOH$. أي منهما أشد حمضية. أي زمرة ستتخلى بسهولة عن البروتون لدى إضافة أساس للمحلول؟ ما هو المنتج المتشكل؟

مسألة 3.36 فسر الحقيقة القائلة بأن حمض بارا أمينو البنزوئيك أو حمض أورتو أمينو البنزوئيك لا يوجد بصفة أيون ثنائي القطب يمكن تقديره، مثلما يوجد حمض بارا أمينو بنزين السلفونيك (حمض السلفانيليك) (إرشاد: ما

هي K_b لمعظم الأمينات العطرية؟).

مسألة 4.36 (أ) ارسم البنيتين ثنائيتي القطب المحتملتين لليزين. برر البنية المختارة المعطاة في الجدول 1.36. (ب) أجب عن (أ) من أجل حمض الأسبارتيك. (جـ) أجب عن (أ) من أجل الأرجنين. (إرشاد: انظر المسألة 23.20). (د) أجب عن (أ) من أجل التيروزين.

علينا أن نحفظ في الذاكرة أن الأيونين II و III، اللذين يحتويان على زمرة $-NH_2$ أو زمرة $-COOH$ حرتين هما في توازن مع الأيون ثنائي القطب I، وبالتالي، تستجيب الحموض الأمينية للتفاعلات التي تميز الأمينات والحموض الكربوكسيلية. فمثلاً، حالما يزال أيون II بالتفاعل مع كلوريد البنزويل، ينزاح التوازن باتجاه توفير كمية أكبر من أيون II بحيث سيُبَنْزَل benzoylated الحمض الأميني كلياً في نهاية المطاف.

$$\underset{\text{II}}{H_2NCHRCOO^-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{I}}{^+H_3NCHRCOO^-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{III}}{^+H_3NCHRCOOH}$$

عملياً، باستطاعتنا تسريع التفاعل المرغوب عن طريق ضبط حموضة أو أساسية المحلول بأسلوب يزيد من تركيز الأصناف التفاعلية.

مسألة 5.36 اقترح طريقة لتسريع (أ) إسترة حمض أميني، (ب) أسيلة حمض أميني.

4.36 نقطة التساوي الكهربائي للحموض الأمينية Isoelectric point of amino acids

إن ما يحدث عندما يوضع محلول حمض أميني في حقل كهربائي يعتمد على حمضية أو أساسية المحلول. ففي المحلول القلوي، نجد الأنيونات II تفوق الكاتيونات III، مع وجود هجرة إجمالية للحمض الأميني باتجاه الأنود.

$$\underset{\text{II}}{H_2NCHRCOO^-} \underset{OH}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{I}}{^+H_3NCHRCOO^-} \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{III}}{^+H_3NCHRCOOH}$$

وفي المحلول الحمضي، توجد الكاتيونات بوفرة، وتكون هجرة الحمض الأميني باتجاه الكاثود. أما إذا تعادل كل من III و II تماماً، فلن يكون هناك أي هجرة؛ وفي مثل هذه الشروط فإن الجزيء الواحد يوجد كأيون موجب وكأيون سالب في فترات زمنية متساوية تماماً، وإن أي تغير صغير في التوجه نحو أحد الالكترودين يفينه تغير مساوٍ له باتجاه الالكترود الآخر. يدعى تركيز أيون الهيدروجين للمحلول الذي لا يهاجر فيه الحمض الأميني تحت تأثير الحقل الكهربائي **بنقطة التساوي الكهربائي** لذلك الحمض الأميني.

فالحمض الأحادي الأمينو الأحادي الكربوكسيليك $^+H_3NCHRCOO^-$، هو إلى حد ما حمضي أكثر منه أساسي (فمثلاً في الغليسين $K_a = 1.6 \times 10^{-10}$، و $K_b = 2.5 \times 10^{-12}$). فلو أضيفت بلورات من مثل هذا الحمض الأميني إلى الماء، فإن المحلول الناتج يحتوي على الأنيون II، $H_2NCHRCOO^-$، أكثر من الكاتيون III، $^+H_3NCHRCOOH$. إن هذا «الإفراط» في تأين أيون الأمونيوم إلى أمين ($I \rightleftharpoons II + H^+$) يجب أن يكبح بإضافة حمض للوصول إلى نقطة التساوي الكهربائي، التي لهذا السبب تقع إلى حد ما على الجانب الحمضي من التعادل (pH 7). فمثلاً تكون

نقطة التساوي الكهربائي للغليسين عند قيمة الـ pH 6.1.

مسألة 6.36 (أ) هل ستكون نقطة التساوي الكهربائي على الجانب الحمضي أم القلوي من pH 7 (متعادل) من أجل حمض أحادي الأمينو ثنائي الكربوكسيليك؟ (ب) من أجل حمض ثنائي الأمينو أحادي الكربوكسيليك؟ (جـ) قارن كلاً من نقطتي التساوي الكهربائي هاتين مع تلك العائدة للغليسين.

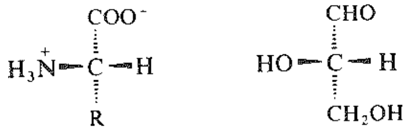
عادة يبدي الحمض الأميني أخفض ذوبانية له في المحلول عند نقطة التساوي الكهربائي، نظراً لوجود تركيز مرتفع من الأيون ثنائي القطب في الوسط. ولدى جعل المحلول أكثر قلوية أو أكثر حمضية، يزداد تركيز إحدى الأيونات الأكثر ذوبانية II أو III.

مسألة 7.36 فسر الحقيقة التي تنص على أن حمض السلفانيليك يذوب في القلويات لكنه لا يذوب في الحموض.

مسألة 8.36 اقترح طريقة لفصل مزيج من الحموض الأمينية إلى ثلاثة أجزاء: حموض أحادية الأمينو أحادية الكربوكسيليك، وحموض أحادية الأمينو ثنائية الكربوكسيليك (الحموض الأمينية الحمضية)، وحموض ثنائية الأمينو أحادية الكربوكسيليك (الحموض الأمينية الأساسية).

5.36 تشكيل الحموض الأمينية الطبيعية Configuration of natural amino acids

يلاحظ من البنى المعروضة في الجدول 1.36 أن كل حمض أميني باستثناء الغليسين يحتوي على مركز كيرالي واحد على الأقل. وقد وجد كما هو معروف عن عمليات الحلمهة الحمضية أو الأنزيمية للبروتينات أن لكل حمض أميني ما عدا الغليسين فعالية ضوئية. كما أظهرت الدراسات الكيميائية الفراغية للحموض الأمينية المتشكلة طبيعياً أن كافة هذه الحموض تملك التشكيل ذاته حول ذرة الكربون الحاملة لزمرة الأمينو ألفا، وبذلك يكون هذا التشكيل هو ذاته كما في L-(−)-غليسرألدهيد. ونظراً لأن الزمرة R هي دائماً تقريباً أقل أفضلية وفق كون ــ إنغولد ــ بريلوغ Cohn-Ingold-Prelog من COOH، فإن لمعظمها التشكيل S (الفقرة 16.4).



L-حمض أميني L-غليسرالدهيد

مسألة 9.36 يوجد في الجدول 1.36 حمضان أمينيان لهما التشكيل R على الرغم من أنهما L كالحموض الأخرى. ما هما هذان الحمضان؟ ولماذا تختلف مواصفاتهما؟

مسألة 10.36 ارسم كافة صيغ المماكبات الفراغية الممكنة للحمض الأميني تريونين threonine. لقد أتى اسم التريونين المتشكل طبيعياً من علاقته مع التتروز تريوز، بناءاً على ذلك ما هو التشكيل الصحيح للتريونين الطبيعي؟

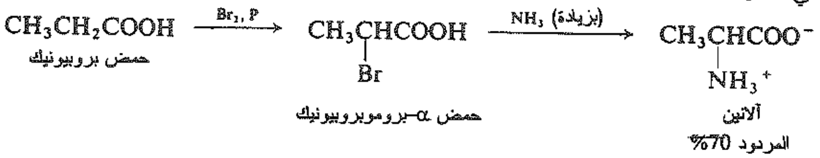
مسألة 11.36 يوجد إلى جانب التريونين في الجدول 1.36 أربعة حموض أمينية باستطاعتها أن توجد في أكثر من شكلين متماكبين فراغياً. (أ) ما هي هذه الحموض؟ (ب) ما هو عدد المماكبات الممكنة في كل حالة؟ أشر إلى المتخايلات، والمماكبات اللامتخايلة، ولأي مركبات ميزو.

6.36 تحضير الحموض الأمينية Preparation of amino acids

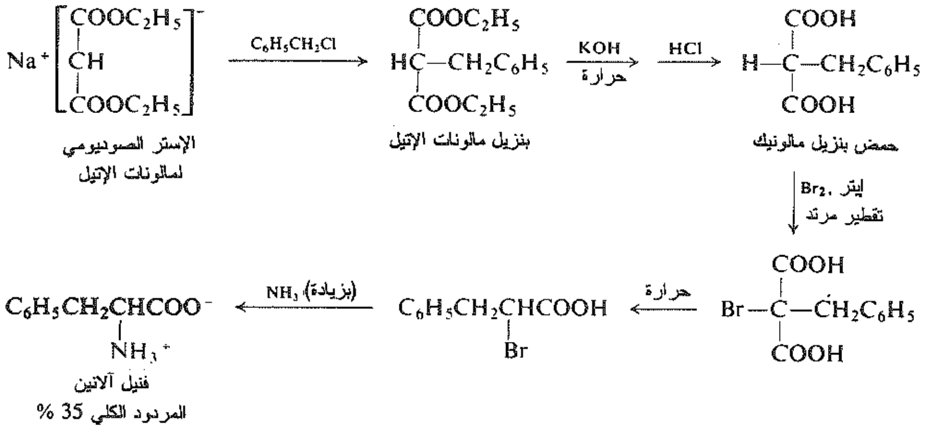
سنختار من بين الطرائق العديدة التي طورت لاصطناع الحموض الأمينية طريقة واحدة فقط هي **أمينة الحموض α-الهالوجينية**. يعتقد بأن هذه الطريقة هي الأكثر نفعاً على وجه العموم، آخذين بالحسبان تعديلاتها المختلفة.

وعلى الرغم من أنها كغيرها من الطرائق إلاأنه لا يمكن تطبيقها لاصطناع الحموض الأمينية كافة.

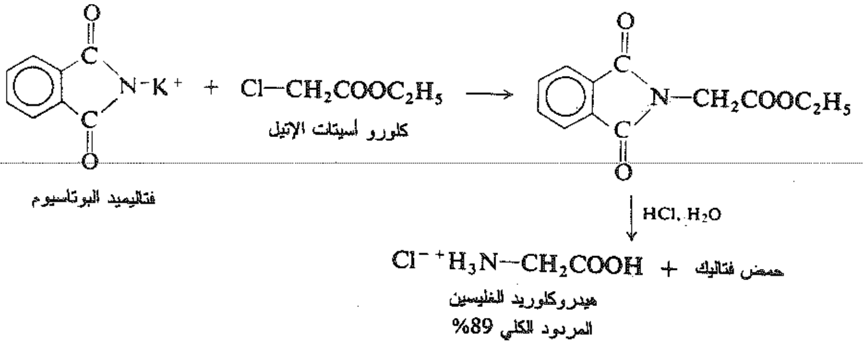
أحياناً، يكون حمض α -كلورو أو α-برومو عرضة لحلمنة (تحلل بالأمونيا) مباشرة بزيادة كبيرة (لماذا؟) من محلول الأمونيا المائي المركز، فمثلاً:

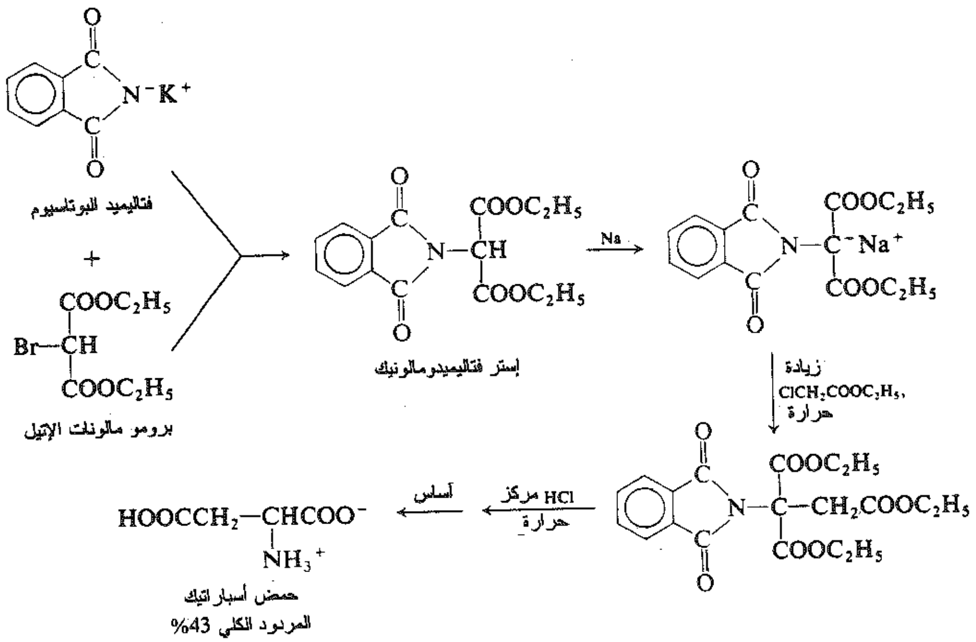


كما يمكن أن تحضّر الحموض α-الهالوجين أو الإسترات الضرورية عن طريق هلجنة الحموض غير المستبدلة وفق هلجنة هيل - فولهارد - زيلنسكي (الفقرة 19.19) أو بتعديل اصطناع إستر المالونيك، المسار الاعتيادي للحموض غير المستبدلة. فمثلاً:



عموماً يمكن الحصول على مردود جيد باصطناع الفتاليميد لغابرئيل (المسألة 11، من مسائل نهاية الفصل 22)، وقد استخدمت الإسترات α-الهالوجينية عوضاً عن الحموض α-الهالوجينية (لماذا؟). إن طريقة إستر فتاليميد المالونيك هي تعديل آخر للاصطناع المشترك بين إستر مالونيك واصطناع غابرئيل.





بالطبع إن هذه الحموض الأمينية الاصطناعية غير فعالـة ضوئيـاً، ومـن الضـروري تفريقها إذا كـانت المـواد الفعالـة مطلوبة للمقارنة مع الحموض المتشكلة طبيعياً أو من أجل اصطناع الببتيدات (الفقرة 10.36). هناك اهتمـام متزايد في الاصطناعات المولدة للتخايل التي تعطي مباشرة حموضاً أمينية فعالة ضوئياً، وبالطبع، إن مثـل هـذا التحضير يجب أن ينجز في وسط كيرالي. وقد رأينا للتو مثالاً واعداً لمثل هذه الاصطناعات في الفقرة 7.29.

مسألة 12.36 اصطنعت حموض أمينية مختلفة وفق الأساليب التالية:

حلمنة مباشرة: غليسين، آلانين، فالين، لوسين، حمض أسبارتيك.

اصطناع غابرئيل: غليسين، لوسين.

اصطناع إستر مالونيك: فالين، إيزو اللوسين.

طريقة إستر فتاليميد مالونيك: سيرين، حمض غلوتاميك، حمض أسبارتيك.

اكتب قائمة بمواد البدء الضرورية في كل حالة، واكتب مخططاً مختصراً للتسلسل التفـاعلي الكـامل لمثال واحـد من كل مجموعة.

مسألة 13.36 يتفاعل الأسيت ألدهيد مع مزيج من KCN و NH_4Cl (اصطناع ستريكر) معطياً منتجاً هو $C_3H_6N_2$ (ما هي بنيته؟)، الذي يعطي الآلانين تحت تأثير الحلمهة. وضح كيف يمكـن تطبيـق اصطنـاع ستريكر لاصطنـاع الغليسين واللوسين وإيزولوسين والفالين والسيرين (منطلقاً من $C_2H_5OCH_2CH_2OH$). اصطنع مركبات الكربونيل اللازمة من مواد متوافرة بسهولة.

مسألة 14.36 (أ) يوضح الاصطناع التالي للوسين اصطناع الحموض الأمينيـة بوسـاطة **الأمينـة الإرجاعيـة** (الفقـرة 11.22):

$$\text{أوكزالات الإتيل + إيزوفاليرات الإتيل} \xrightarrow{NaOC_2H_5} A(C_{11}H_{18}O_5)$$

$$A + 10\%\ H_2SO_4 \xrightarrow{\text{غليان}} B(C_6H_{10}O_3) + CO_2 + C_2H_5OH$$

$$B + NH_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Pd ،حرارة}} \text{لوسين}$$

(ب) اكتب مخططاً مختصراً بهذا الأسلوب لاصطناع الآلانين ومخططاً آخر لاصطناع حمض الغلوتاميك.

7.36 تفاعلات الحموض الأمينية Reactions of amino acids

إن تفاعلات الحموض الأمينية بشكل عام هي التفاعلات التي نتوقعها من المركبات المحتوية على زمرتي أمينو وكربوكسيل. علاوة على ذلك عند وجود أي زمر أخرى ستخضع هذه الزمر عندئذ لتفاعلاتها الخاصة التي تميزها.

مسألة 15.36 ما هي المنتجات المتوقعة من معالجة الغليسين مع:

(أ) محلول NaOH مائي

(ب) محلول Hcl مائي

(جـ) كلوريد البنزويل + محلول NaOH مائي

(د) أنهيدريد الأسيتيك

(هـ) $HCl + NaNO_2$

(و) $H_2SO_4 + C_2H_5OH$

(ز) كلوروفورمات البنزيل $C_6H_5CH_2OCOCl$

مسألة 16.36 ما هي المنتجات المتوقعة من التفاعلات التالية؟

(أ) N–بنزويل غليسين (حمض هيبوريك) + $SOCl_2$

(ب) المنتج من (أ) + NH_3

(جـ) المنتج من (أ) + آلانين

(د) المنتج من (أ) + C_2H_5OH

(هـ) تيروزين + Br_2 (محلول مائي)

(و) أسبارجين + NaOH محلول مائي ساخن

(ز) برولين + يوديد المتيل

(ح) تيروزين + سلفات المتيل، OH^-

(ط) حمض غلوتاميك + مول واحد من $NaHCO_3$

(ي) حمض غلوتاميك + زيادة من الكحول الإتيلي + H_2SO_4 + حرارة

مسألة 17.36 يعطي تفاعل الأمينات الأولية الأليفاتية مع حمض النتروزو مردوداً كمياً من غاز النتروجين، ويعد هذا التفاعل القاعدة التي يعتمد عليها تعيين **فان سلايك للنتروجين الأميني**. ما هو حجم غاز النتروجين الذي يمكن أن يتحرر في الشروط S.T.P، لدى تفاعل 0.001 مول من (أ) لوسين، (ب) ليزين، (جـ) برولين؟

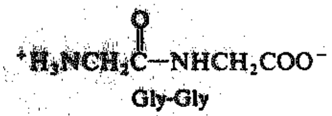
مسألة 18.36 لدى معالجة محلول من 9.36 ملغ من حمض أميني مجهول بزيادة من حمض النتروزو، حصل على 2.01 مل من النتروجين عند 748 مم زئبق و 20°س. ما هو الوزن الجزيئي الأصغري لهذا المركب؟ وهل يمكن أن يكون أحد الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات؟ إذا كان كذلك، فأي منها؟

8.36 الببتيدات. هندسة الرابطة الببتيدية Peptides. Geometry of the peptide linkage

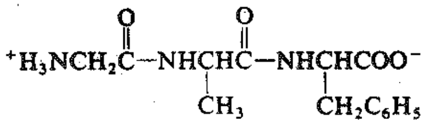
الببتيدات هي أميدات تشكلت بالتفاعل بين زمر الأمينو وزمر الكربوكسيل من الحموض الأمينية. فالزمرة الأمينية، –NHCO–، في مثل هذه المركبات غالباً ما تشير إلى الرابطة الببتيدية.

بالاعتماد على عدد باقيات الحموض الأمينية في الجزيء تعرف الببتيدات على أنها ببتيدات ثنائية وببتيدات ثلاثية،

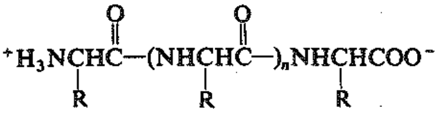
وهلم جراً، وأخيراً ببتيدات متعددة. (يقال اصطلاحاً أن الببتيدات التي وزنها الجزيئي من رتبة 10000 هي ببتيدات متعددة أما الببتيدات ذات المراتب الأعلى فهي بروتينات) فمثلاً:



Gly-Gly
غليسيل غليسين
ببتيد ثنائي



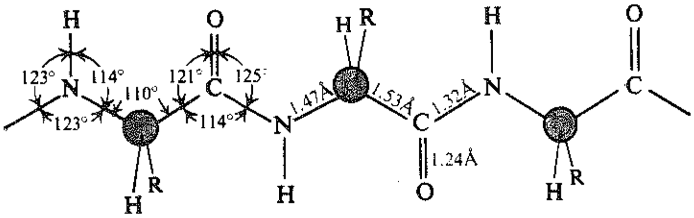
Gly-Ala-Phe
غليسيل آلانيل فنيل آلانين
ببتيد ثلاثي



ببتيد متعدد

يعد استخدام المختصرات المعيارية الموضحة هنا ـ انظر الجدول (1.36) ـ طريقة ملائمة لتمثيل البنى الببتيدية. وبحسب العرف تكتب باقية الحمض الأميني الحدي –N (ذي الزمرة الأمينية الحرة) في الطرف الأيسر من الصيغة في حين تكتب باقية الحمض الأميني الحدي –C (ذي الزمرة الكربوكسيلية الحرة) في الطرف الأيمن.

تشير دراسات الحموض الأمينية والببتيدات الثنائية بأشعة X إلى أن زمرة الأميد الكاملة هي زمرة مستوية، إذ يتوضع كربون الكربونيل، والنتروجين والذرات الأربعة المتعلقة بهما كلها في مستو واحد. ويدل الطول القصير للرابطة كربون نتروجين (1.32 Å بالمقارنة مع 1.47 Å من أجل الرابطة المفردة العادية كربون ـ نتروجين) إلى أن الرابطة كربون ـ نتروجين تملك خاصية الرابطة المزدوجة إلى درجة جديرة بالاهتمام (نحو 50%)، ونتيجة لذلك، تماثل زوايا الروابط التي يشكلها النتروجين زوايا الروابط حول ذرة الكربون المثلثية (الشكل 2.36).



الشكل 2.36 : هندسة الاتصال الببتيدي. تملك الرابطة كربون ـ نتروجين خاصية الرابطة المزدوجة إلى حد بعيد. ويتوضع كربون الكربونيل، والنتروجين والذرات المتعلقة بهما في مستو واحد.

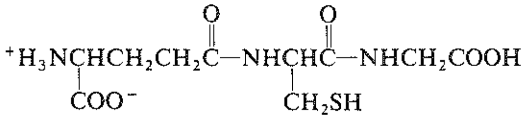
مسألة 19.36 (أ) ما هي البنية (أو البنى) المساهمة التي يمكن أن تفسر صفة الرابطة المزدوجة التي تتصف بها الرابطة كربون ـ نتروجين؟ (ب) ماذا يعني هذا الطنين بلغة المدارات؟

مسألة 20.36 يعطي N,N–ثنائي متيل الفورم أميد في درجة حرارة الغرفة طيف NMR التالي:

a أحادية، δ 2.88 ، 3H   b أحادية، δ 2.97، 3H   c أحادية، δ 8.02، 1H

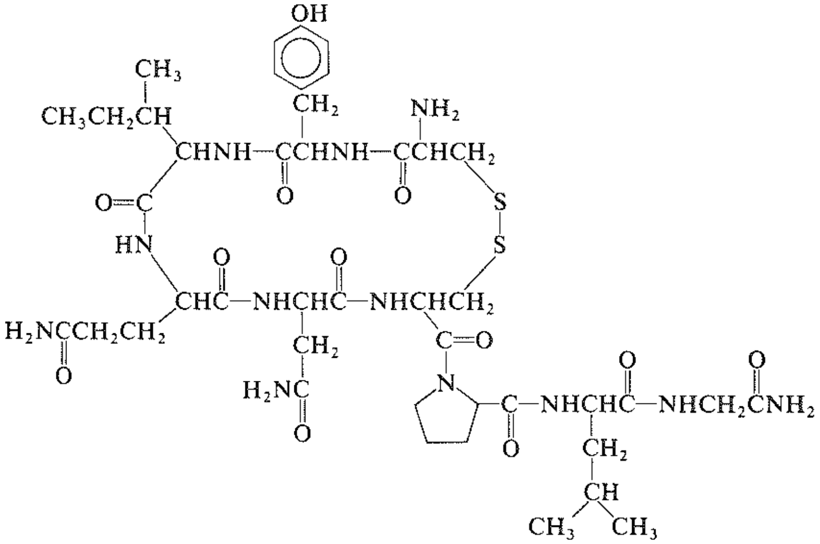
وحالما ترتفع درجة الحرارة فإن الإشارتين a و b تتسعان وتلتحمان، وأخيراً عند 170°س، تندمج الإشارتان في إشارة أحادية حادة. (أ) كيف تفسر هذه المشاهدات؟ (ب) ما هو التأثير الذي تبديه على بنية الارتباط الببتيدي؟ (إرشاد: لفقرة 16.17).

درست الببتيدات في الغالب على أنها خطوة باتجاه فهم البروتينات، تلك المواد الأكثر تعقيداً. وعلى أي حال، تعد الببتيدات مركبات على درجة عالية من الأهمية في تأثيرها الخاص: فمثلاً يوجد الببتيد الثلاثي غلوتاتيون في معظم الخلايا الحية، في حين يتألف α-كورتيكوتروبين من باقيات 39 حمضاً أمينياً، وهو أحد مكونات هرمون الأدرينوكورتيكوتروبيك ACTH. ومن المعروف منذ زمن بعيد أن الببتيد التسعي الأوكسيتوسين وهو هرمون النخامة الخلفية، هو المسؤول عن تقلصات الرحم. وتدل الأعمال الحديثة أن لهذا الببتيد الصغير جداً (نسبياً) تأثيرات واسعة المجال على الرغبة في التفاعل الاجتماعي والجنسي في الثدييات ـ من الجماع الجنسي حتى العناق ـ.



أو Glu-Cys-Gly

غلوتاتيون
(غلوتاميل سيستئنيل غليسين)



أو

Ile-Tyr-Cys
Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly(NH_2)

أوكسيتوسين

Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Trp-Gly-Lys-Pro-Val-
Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-Val-Lys-Val-Tyr-Pro-Ala-Gly-
Glu-Asp-Asp-Glu-Ala-Ser-Glu-Ala-Phe-Pro-Leu-Glu-Phe

α-كورتيكوتروبين (الأغنام)

يملك العلميون وحتى الشعراء حماساً عظيماً فقد دعي بـ «هرمون الرضا» ويقال «المرشد في الابتهاج».
سوف نتفحص موضوعين من كيمياء الببتيدات هما تعيين بنيتها واصطناعها في المختبر.

9.36 تعيين بنية الببتيدات. تحليل الباقية الحدية. الحلمهة الجزئية

Determination of structure of peptides. Terminal residue analysis. Partial hydrolysis

لتعيين بنية ببتيد ما، يجب معرفة (أ) ما هي باقيات الحموض الأمينية التي يتألف منها جزيء الببتيد وما هو عدد كل منها في الجزيء، (ب) التسلسل الذي تتوالى به باقيات الحموض الأمينية متلاحقة على طول السلسلة.

ولتعيين تكوين ببتيد ما، يحلمه الببتيد (في محلول حمضي، لأن المحلول القلوي يحدث رسمزة) وتعيين كمية كل حمض أميني ينتج عن الحلمهة. إن إحدى أفضل الطرائق لتحليل مزيج الحموض الأمينية هي تفريقه إلى مكوناته بوساطة الكروماتوغرافيا الأكثر شيوعاً، كروماتوغرافيا التبادل الأيوني، ولكن تستعمل أحياناً الكرماتوغرافيا الغازية، بعد تحويلها إلى الإسترات الميتيلية (لماذا؟).

من معرفتنا لوزن كل حمض أميني حصلنا عليه، نستطيع حساب عدد مولاته، وبهذه الطريقة نعرف الأعداد النسبية لمختلف باقيات الحموض الأمينية الموجودة في الببتيد. يعرف عند هذه المرحلة ما يمكن تسميته بـ «الصيغة الخبرية» للببتيد، أي الوفرة النسبية لكل باقية حمض أميني في الببتيد.

مسألة 21.36 أعطى تحليل منتجات حلمهة السالمين salmine، وهو ببتيد متعدد موجود في السائل المنوي لسمك السلمون، النتائج التالية:

غ/100 غ سالمين	
إيزو اللوسين	1.28
آلانين	0.89
فالين	3.68
غليسين	3.01
سيرين	7.29
برولين	6.90
أرجنين	86.40

ما هي الأعداد النسبية لمختلف باقيات الحموض الأمينية في السالمين، أي ما هي صيغته الخبرية؟ (لماذا يزيد مجموع الأوزان عن 100 غ؟).

ولحساب «الصيغة الجزيئية» للببتيد ت أي العدد الفعلي لكل صنف من باقيات الحموض الأمينية في كل جزيء من الببتيد ـ يحتاج المرء لمعرفة الوزن الجزيئي. وتعيين الأوزان الجزيئية بالطرائق الكيميائية وكذلك بمختلف الطرائق الفيزيائية، مثل السلوك في النابذة الفائقة، والرحلان الكهربائي (الفقرة 14.36)، وكروماتوغرافيا المناخل الجزيئية.

مسألة 22.36 يقدّر الوزن الجزيئي للسالمين (انظر المسألة السابقة) بنحو 10000. ما هي الأعداد الحقيقية لباقيات الحموض الأمينية المختلفة في السالمين، أي ما هي صيغته الجزيئية؟

مسألة 23.36 وجد بروتين يحتوي على 0.29% تربتوفان (الوزن الجزيئي 204). ما هو الوزن الجزيئي الأصغري لهذا البروتين؟

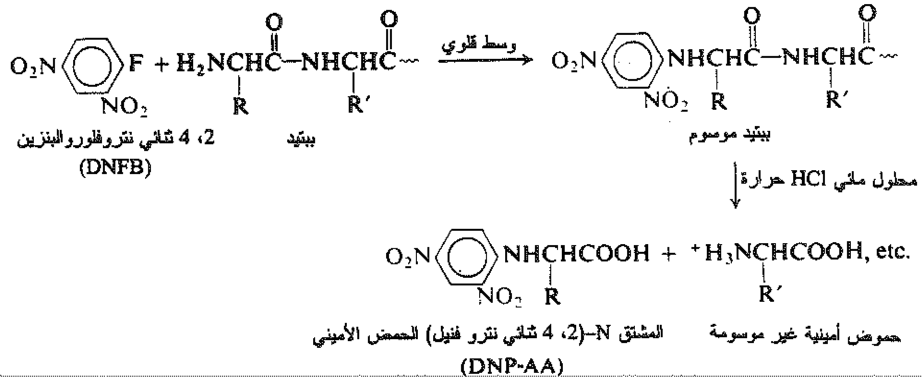
مسألة 24.36 (أ) يحتوي هيموغلوبين دم الحصان على 0.335% Fe. ما هو الوزن الجزيئي الأصغري للبروتين؟ (ب) تعطي قياسات الضغط التناضحي وزناً جزيئياً يقدر بنحو 67000. ما هو عدد ذرات الحديد في الجزيء الواحد؟

يبقى في هذه الدراسة العمل الأصعب على الإطلاق، إنه تحديد التسلسل الذي تكون باقيات الحموض الأمينية مرتبة على طول السلسلة الببتيدية، أي الصيغة البنيوية للببتيد. وينجز ذلك بالجمع ما بين تحليل الباقية الحدية والحلمهة الجزيئية.

تحليل الباقية الحدية. وهو تمييز باقيات الحموض الأمينية الموجودة في نهايتي السلسلة الببتيدية. تعتمد الإجراءات المستخدمة على حقيقة أن الباقيات عند النهايتين تختلف عن كل الباقيات الأخرى بعضها عن بعض، إحداها هي الباقية الحدية –N، وتحتوي على زمرة ألفا–أمينو حرة، والأخرى هي الباقية الحدية –C وتحتوي على زمرة كربوكسيل حرة ألفا للارتباط الببتيدي.

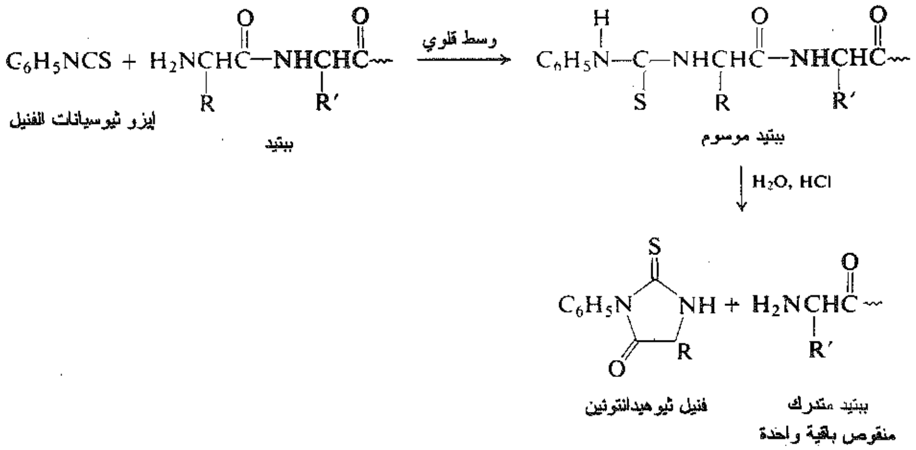
وجدت طريقة ناجحة جداً لتمييز البنية الحدية –N (أوجدها فريدريك سانغر من جامعة كامبردج في العام 1945) استخدم في هذه الطريقة 2،4–ثنائي نتروفلوروالبنزين (DNFB) الذي يخضع إلى استبدال نوكليوفيلي بوساطة الزمرة الأمينية الحرة، معطياً مشتق N– ثنائي نتروالفنيل (DNP).

يحلمه الببتيد المستبدل إلى مكوناته من الحموض الأمينية، تفصل الباقية الحدية –N الموسومة بزمرة 2،4–ثنائي نتروفنيل ومن ثم تميز.



تعد الطريقة التي أدخلها بير إدمان (معهد ماكس بلانك للكيمياء الحيوية، ميونيخ) في عام 1950، بتعديلاتها المختلفة، إحدى الطرائق المستعملة الأوسع انتشاراً في تحليل الباقية الحدية –N. فهي مبنية على التفاعل القائم بين الزمرة الأمينية وإيزوثيوسيانات الفنيل مشكلة ثيويوريا مستبدلة (قارن مع الفقرة 7.31) وتزيل الحلمهة المعتدلة بحمض

هيدروكلوريك انتقائياً الباقية الحدية ‎–N‏ معطية فنيل ثيوالهيداتوئين، الذي يميز بعدئذ.



إن الفائدة العظيمة لهذه الطريقة هي أنها تترك باقي السلسلة الببتيدية على حالها دون تغيير. لذلك يمكن تكرار التحليل وتمييز الزمرة الحدية الجديدة من الببتيد الذي أصبح أقصر. وفي العام 1967 أعلن إدمان أن باستطاعة هذا التحليل أن ينجز آلياً بوساطة «مسلسِل البروتين protein sequenator» المتوافر حالياً تجارياً، وتكون جميع العمليات متحكماً بها حاسوبياً، وتعرض النتائج باستمرار على المسجل حيث تميز باقية تلو الأخرى. عملياً، ليس متاحاً توسيع هذا التحليل ليشمل أكثر من 20 باقية حمض أميني، نظراً لوجود تداخل ناتج عن تراكم الحموض الأمينية المتشكلة بالحلمهة (البطيئة) أثناء المعالجة الحمضية.

مسألة 25.36 استنبط إدمان أسلوب «دانسيل» ذا الحساسية العالية الذي فيه يعالج الببتيد بكلوريد 5-ثنائي متيل أمينونفتالين السلفونيل، متبوعاً بحلمهة حمضية. يمكن تعقب المشتق الحاصل من الباقية الحدية ‎–N‏ أثناء تحليله بوساطة تفلوره المميز. ما هو هذا المشتق؟ لماذا يبقى هذا المشتق دون تأثر بالمعالجة الحمضية التي تشطر الروابط الببتيدية؟

تعد الطريقة الأنزيمية الطريقة الناجحة في تعيين الباقية الحدية ‎–C‏ والمفضلة على الطريقة الكيميائية. إذ تزال الباقية الحدية ‎–C‏ إنتقائياً بأنزيم كربوكسي ببتيداز (المأخوذ من البنكرياس)، حيث يشطر هذا الأنزيم الروابط الببتيدية المجاورة لزمر الكربوكسيل-ألفا الحرة في سلسلة الببتيد المتعدد. يمكن أن يكرر التحليل على الببتيد الذي أصبح أقصر وتميز الباقية الحدية ‎–C‏ الجديدة، وهلم جراً.

مسألة 26.36 إن لاستعمال كربوكسي ببتيداز سيئة يتعذر تجنبها. ماذا تتوقع أن تكون هذه السيئة، وكيف باستطاعتك أن تأخذ ذلك بالحسبان عند تفسير النتائج التحليلية؟

مسألة 27.36 هنالك عدد من الطرائق الكيميائية المستخدمة في تعيين الباقية الحدية ‎–C‏. اكتب معادلات من أجل كل مما يلي، موضحاً ماذا يحدث وكيف تميز هذه الباقية: (أ) معالجة الببتيد بـ $LiBH_4$، متبوعة بحلمهة حمضية وتحليل، (ب) معالجة الببتيد بالهيدرازين NH_2NH_2 وتحليل المنتجات. (إرشاد: ما هي الخواص الأساسية التي تتوقعها للهيدرازين؟).

عملياً، ليس من السهل تعيين توالي كافة الباقيات في السلسلة الببتيدية الطويلة بالإزالة التدريجية للباقيات الحدية. بدلاً عن ذلك، تعرّض السلسلة لحلمهة جزئية (حمضية أو أنزيمية) تميز الشظايا المتشكلة ــ ببتيدات ثنائية، وببتيدات ثلاثية وهلم جراً ـ بمساعدة تحليل الباقية الحدية. وعند تمييز عدد كاف من الأجزاء الصغيرة، يصبح بالإمكان استنباط توالي الباقيات في كامل السلسلة.

لنأخذ مثالاً بسيطاً للغاية، فمثلاً تستطيع ثلاثة حموض أمينية تشكل الغلوتاتيون أن تترتب بست طرق ممكنة، فالحلمهة الجزئية للغلوتاتيون، التي تعطي ببتيدين ثنائيين غلوتاميل سيستئين (Glu-Cys) وسيستئنيل غليسين (Cys-Gly)، تجعل المسألة واضحة وهي وقوع السيستئين في الوسط. وبالتالي يكون التوالي (Glu-Cys-Gly) هو الصحيح.

لقد استنبطت بنى لببتيدات مثل أوكسيتوسين و α–كورتيكوتروبين (انظر الصيغة في الفقرة 8.6) باستعمال التقريب الموجز السابق. وكان تعيين التوالي لكامل الحموض الأمينية في جزيء الأنسولين بوساطة مجموعة جامعة كامبردج التي يرأسها فريدريك سانغر الحدث الأهم في كيمياء البروتين، التي على إثرها استحق سانغر جائزة نوبل في العام 1958 عن عمله هذا (انظر المسألة 11 في نهاية هذا الفصل). بعد ذلك تزايدت بسرعة أعداد ـ وتعقيدات ــ البروتينات التي وضعت خرائطها كاملة مفصلة: فمثلاً السلاسل الأربع للهيموغلوبين، التي تضم كل منها 140 من باقيات الحموض الأمينية، وكيموتربسينوجين، ذي السلسلة المفردة ذات الـ 246 وحدة طولاً، والإيمونوغلوبولين (غاما ــ غلوبولين) له سلسلتان تضم كل منهما 446 وحدة وسلسلتان تضم كل منهما 214 وحدة، بمجموع كلي يعادل 1320 من باقيات الحموض الأمينية.

وكما هي العادة يكمن الإثبات النهائي للبنية المحددة للببتيد في اصطناعه بطريقة تعطي بوضوح لا ريب فيه مركباً له نفس البنية المعينة. تُدرَس هذه المسألة في الفقرة اللاحقة.

مسألة 28.36 استنبط توالي باقيات الحموض الأمينية في الببتيدات التالية (تشير الفواصل إلى توالٍ غير معروف):

(أ) الببتيد Asp، Glu، His، Phe، Val **يعطي** Val-Asp + Glu-His + Phe-Val + Asp-Glu

(ب) الببتيد Cys، Gly، His_2، Leu_2، Ser **يعطي** Cys-Gly-Ser + His-Leu-Cys + Ser-His-Leu

(جـ) الببتيد Arg، Cys، Glu، Gly_2، Leu، Phe_2، Tyr، Val **يعطي**
Val-Cys-Gly + Gly-Phe-Phe + Glu-Arg-Gly + Tyr-Leu-Val + Gly-Glu-Arg

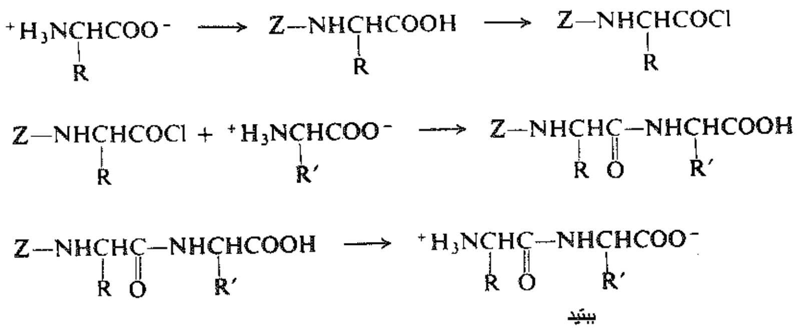
10.36 اصطناع الببتيدات Synthesis of peptides

طورت طرائق يمكن بوساطتها للحمض الأميني المفرد (أو أحياناً الببتيد الثنائي أو الببتيد الثلاثي) أن يتبلمر معطياً ببتيدات متعددة ذات أوزان جزيئية عالية. تعد هذه المنتجات على قدر كبير من الأهمية بوصفها مركبات نموذجية: تبين مثلاً أي نمط أشعة X أو الطيف تحت الأحمر نحصل عليه من ببتيد معلوم ذي بنية بسيطة بعض الشيء.

يهدف معظم العمل على اصطناع الببتيد إلى تحضير مركبات متماثلة مع تلك المنتجة طبيعياً. ولهذه الغاية، يجب أن تسمح الطريقة بربط حموض أمينية فعالة ضوئياً مع بعضها مشكلة سلاسل ذات طول مقدر مسبقاً وبتعاقب مفروض سلفاً لباقيات الحموض الأمينية. إن اصطناعاً من هذا النوع لم يؤكد فقط بعض من البنى الخاصة المنسوبة للببتيدات الطبيعية، ولكن أدى أيضاً ـ وهذا أكثر جوهرية ـ إلى إثبات أن الببتيدات والبروتينات هي في الحقيقة أميدات متعددة.

كان إميل فيشر أول من حضّر ببتيدات (أحدها يحتوي على 18 باقية حمض أميني) وبذلك أوجد دعماً لفرضيته التي تشير إلى وجود الارتباط الأميدي في البروتينات. لقد كانت عبقرية فيشر هي التي مكنته من لعب الدور المتميز في كيمياء الكربوهيدرات وفي وضع أسس كيمياء الببتيدات والبروتينات.

إن حماية الزمرة الأمينية هي المسألة الرئيسة في اصطناع الببتيد، فلإحداث التفاعل بين الزمرة الكربوكسيلية لحمض أميني مع الزمرة الأمينية لحمض أميني آخر لا بد من منع التفاعل بين زمرة الكربوكسيل وزمرة الأمينو في ذات الحمض الأميني. فمثلاً لدى تحضير غليسيل ألانين، من الضروري منع تشكيل غليسيل غليسين في آن واحد. إذ يمكن أن يُدفع التفاعل ليجري في المسار المطلوب بربط زمرة حماية مع الحمض الأميني بحيث تجعل زمرة NH_2– غير فعالة. هناك العديد من زمر الحماية هذه، فالمسألة هي في إيجاد الزمرة التي يمكن إزالتها فيما بعد دون تخريب أي رابطة ببتيدية متشكلة.



حماية الحمض الأميني

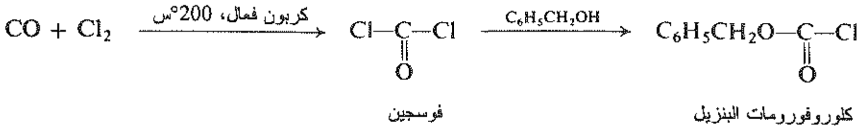
تشكل الارتباط الببتيدي

إزالة الزمرة الواقية

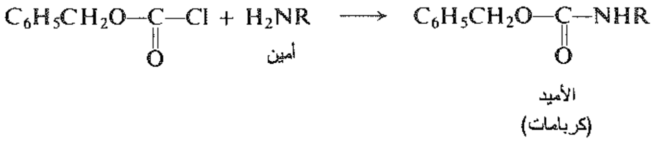
نستطيع مثلاً تحويل بنزويلات غليسين ($Z=C_6H_5CO$) إلى كلوريد حمض، وبالسماح لكلوريد الحمض بالتفاعل مع الآلانين نحصل على بنزويل غليسيل ألانين. لكن إذا ما حاولنا إزالة زمرة البنزويل بطريقة الحلمهة، فإننا سنحلمه في آن واحد معاً الرابط الأميدي الآخر (الارتباط الببتيدي) وبذلك سنتلف الببتيد الذي نحاول اصطناعه.

سنبدأ مع **الأسيلة بوساطة كلوروفورمات البنزيل**، وهي إحدى الطرائق الكثيرة التي طورت لحماية الزمرة الأمينية (لقد أدخل هذه الطريقة ماكس بيرغمان وليونيداس زيرفاس في العام 1932 من جامعة برلين، التي سميت فيما بعد معهد روكفللر). يتميز الكاشف $C_6H_5CH_2OCOCl$ بكونه إستراً وكلوريد حمض مشتق من الكربونيك، HOCOOH، فهو يصطنع مباشرة بالتفاعل بين الكحول البنزيلي والفوسجين (كلوريد الكربونيل)، $COCl_2$. (بأي نسبة يجب أن يمزج

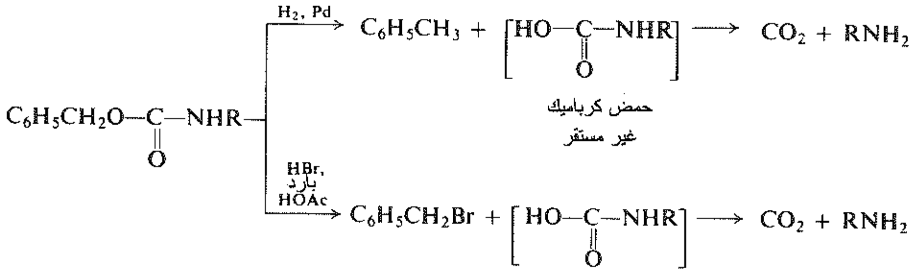
الكحول والفوسجين؟).



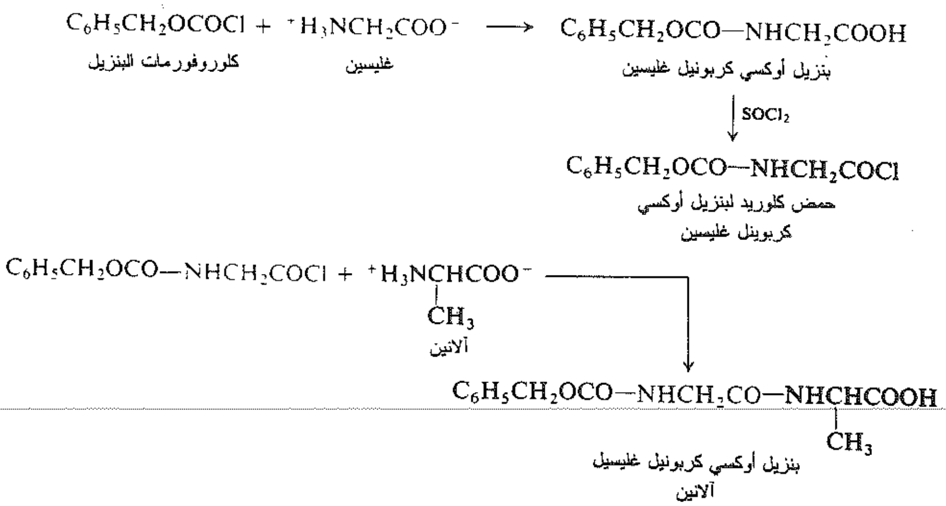
يستطيع الكاشف، مثل أي كلوريد حمض، تحويل الأمين إلى أميد، وفي هذه الحالة إلى الكربامات (الفقرة 23.20). تختلف مثل هذه الأميدات $C_6H_5CH_2OCONHR$، عن معظم الأميدات الأخرى. في سمة واحدة على الأقل هي أهميتها في اصطناع الببتيد.



يمكن أن تشطر الزمرة $C_6H_5CH_2OCO$ (بنزيل أوكسي كربونيل) بكواشف لا تقلق الارتباطات الببتيدية: الهدرجة الحفزية أو الحلمهة ببروميد الهيدروجين وبحضور حمض الأسيتيك البارد.



توضح طريقة البنزيل أوكسي كربونيل بوساطة اصطناع غليسيل ألانين التالي (Gly-Ala):



$$C_6H_5CH_2OCO\text{—}NHCH_2CO\text{—}NHCH(CH_3)COOH \xrightarrow{H_2,\ Pd} {}^{-}H_3NCH_2CO\text{—}NHCH(CH_3)COO^{-} + C_6H_5CH_3 + CO_2$$

غليسيل آلانين
Gly-Ala

مسألة 29.36 : (أ) كيف يمكن أن يوسَّع الاصطناع السابق للحصول على غليسيل ألانيل فنيل آلانين (Gly-Ala-Phe)؟

(ب) كيف تستعمل طريق بنزيل أوكسي كربونيل في تحضير آلانيل غليسين (Ala-Gly)؟

دعنا نرى كيف جرى تعديل هذه المقاربة الجوهرية. إذ يمكن أن تستعمل مجموعة ثالثي-بوتوكسي كربونيل (t-BuOCO أو Boc) لحماية الزمرة الأمينية عوضاً عن بنزيل أوكسي كربونيل. تجري عمية الأسيلة هذه بالأنهيدريد ولا تجري بكلوريد الحمض:

$$(t\text{-BuO—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—})_2O + H_2NR \longrightarrow t\text{-BuO—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—NHR}$$

كربونات ثنائي-ثالثي بوتيل (أنهيدريد) — أمين — الأميد (كاربامات)

كما هي الحال مع مشابهه البنزيلي المبين أعلاه يمكن إزالة مجموعة ثالثي-بوتوكسي كربونيل بالمعالجة الحمضية دون كسر الارتباط البتيدي.

$$t\text{-BuO—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—NHR} \xrightarrow[HOAc]{HBr} (CH_3)_2C{=}CH_2 + CO_2 + RNH_2$$

لقد أدخل تعديل إضافي، ففي إجرائنا الأساسي، يحول الحمض الأميني ذو الحماية عند N إلى مشتق كلوريد الحمض، الذي يُسمح له فيما بعد - في عملية منفصلة - بالتفاعل مع حمض أميني آخر غير محمي.

ولكن وجدت الآن كواشف باستطاعتها إحداث تزاوج بين زمرة الكربوكسيل وزمرة الأمينو في مزيج تفاعلي واحد. ويعد ثنائي حلقي هكسيل كربوثنائي الإيميد (DCC) أحد هذه الكواشف:

$$R'\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—OH} + H_2NR + cyclo\text{-HexN{=}C{=}NHex-}cyclo \longrightarrow R'\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—NHR} + (cyclo\text{-HexNH})_2CO$$

حمض كربوكسيليك — أمين — ثنائي حلقي هكسيل كربوثنائي الإيميد DCC — أميد — N,N′-ثنائي حلقي هكسيل اليوريا

يعتقد بأن DCC يعمل على تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى مشتق ذي تفاعلية عالية مثل كلوريد الحمض أو أنهيدريد الحمض.

لكن تظهر الآن مشكلة أخرى. إذ ما الذي يمنع DCC من التفاعل مع زمرة الكربوكسيل الخطأ ــ أي الكربوكسيل من الحمض الأميني التالي، الذي لم تجرِ حمايته في N-؟ الجواب هو أنه يجب أن تكون هذه الزمرة الكربوكسيلية محمية. وهذا عمل من السهل إجراؤه. فمثلاً، من الممكن تحويلها إلى الإستر البنزيلي الذي يحلمه بسهولة بوساطة

أنهيدريد حمض بعد تشكيل الارتباط الببتيدي.

يصبح الآن اصطناع غليسيل آلانين كما يلي:

$$(t\text{-BuOCO})_2O + {}^{+}H_3NCH_2COO^{-} \longrightarrow t\text{-BuOCO—NHCH}_2\text{COOH}$$

كربونات ثنائي-ثالثي بوتيل — غليسين — ثالثي-بوتوكسي كربونيل غليسين Boc-غليسين

$$t\text{-BuOCO—NHCH}_2\text{COOH} + H_2N\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{DCC} t\text{-BuOCO—NHCH}_2\text{CO—NH}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOCH_2C_6H_5$$

Boc-غليسين محمي في -N — إستر بنزيل الآلانين محمي في-C — إستر بنزيل Boc-غليسيل الآلانين

$$t\text{-BuOCO—NHCH}_2\text{CO—NH}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{HBr} {}^{+}H_3NCH_2CO\text{—NH}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOO^{-}$$

غليسيل الآلانين

$$+ (CH_3)_2C{=}CH_2 + CO_2 + C_6H_5CH_2Br$$

باستطاعة طرق مثل هذه أن تتكرر مرة تلو الأخرى مع إضافة وحدة جديدة في كل مرة. بهذا الأسلوب اصطنع فنسنت دو فينغو من كلية كورنل الطبية هرمون الأوكسيتوسين (فقرة 8.36)، الذي نال على إثره وإثر غيره من الأعمال جائزة نوبل في العام 1955. وفي العام 1963 أُعلن عن الاصطناع الكامل لجزيء الأنسولين ذي الـ 51 باقية حمض أميني وفق التعاقب الذي وضع تفصيله سانغر.

لكن العقبة في مثل هذه الاصطناعات هي ضرورة عزل وتنقية الببتيد الجديد المصطنع في كل دورة؛ فالوقت الذي تحتاجه هذه العمليات هائل، علاوة على تضاؤل مردود المنتج باستمرار. لقد أتى الفرج الكبير في التطور المتمثل في اصطناع الببتيد في الطور الصلب، الأمر الذي اقترحه ميريفيلد R. Bruce Merrifield من جامعة روكفللر. ينجز الاصطناع بالنمو التدريجي لسلسلة الببتيد المرتبط بارتباط كيميائي بحبيبات متعددة الستايرين، إذ كلما تضاف للسلسلة وحدة جديدة، تجرف الكواشف والمنتجات الثانوية بسهولة مخلّفة الببتيد الذي استطالت سلسلته، جاهزاً لدورة أخرى. لقد جرت أتمتة هذه الطريقة، وأعلن ميريفيلد رسمياً في العام 1969 أنه باستعماله آلته لصنع البرْوتين استطاع اصطناع أنزيم ريبونوكلاز ribonuclease - في ستة أسابيع -، المؤلف من 124 باقية حمض أميني. وفي العام 1984 استلم ميريفيلد جائزة نوبل.

مسألة 30.36 اكتب صيغ المركبات A ← G، وتكلم عمّا يحدث في كل تفاعل:

$$\text{متعدد الستايرين} + CH_3OCH_2Cl \xrightarrow{SnCl_4} A + CH_3OH$$

$$A + t\text{-BuOCONHCH}_2\text{COO}^- \ {}^+\text{NHEt}_3 \longrightarrow B + \text{Et}_3\text{NHCl}$$

$$B \xrightarrow{\text{HBr مدد}} C + (CH_3)_2C{=}CH_2 + CO_2$$

$$C + \text{ثالثي بوتوكسي كربونيل آلانين} \xrightarrow{\text{DCC}} D$$

$$D \xrightarrow{\text{HBr مدد}} E + (CH_3)_2C{=}CH_2 + CO_2$$

$$E \xrightarrow[CF_3COOH]{HBr} F(C_5H_{10}O_3N_2) + G$$

11.36 البروتينات. التصنيف والوظيفة. التمسُّخ

Proteins. Classification and function. Denaturation

تقسم البروتينات إلى صنفين رئيسين: **بروتينات ليفية**، وهي بروتينات غير ذوابة في الماء، و**بروتينات كروية** وهي بروتينات ذوابة في الماء أو في المحاليل المائية للحموض أو للأسس أو للأملاح. (ونظراً لحجم الجزيئات البروتينية الكبير، فإن محاليلها تكون محاليل غروية). يعزى الاختلاف في الذوبانية بين الصنفين إلى الاختلاف في الشكل الجزيئي، الذي يبيّن بصورة تقريبية عن طريق الأسماء.

تكون جزيئات البروتينات الليفية طويلة وتشبه الخيوط، وتميل لأن تتمدد جنباً إلى جنب مشكلة الألياف، وفي بعض الحالات تتماسك مع بعضها بالروابط الهيدروجينية في العديد من النقاط. (مثلاً، انظر الشكل 5.36، أو الشكل 6.36). نتيجة لذلك، فإن القوى بين الجزيئات التي يجب أن يتغلب عليها المذيب هي قوى قوية جداً.

تنطوي جزيئات البروتينات الكروية في وحدات متراصة غالباً ما تقترب من الأشكال شبه الكروية. (مثلاً، انظر الشكل 8.36). يجري الطي بأسلوب تلتف فيه الأجزاء المحبة للشحوم متجهة إلى داخل الجزيء متقابلة مع بعضها، ومبتعدة عن الماء. أما الأجزاء المحبة للماء ـ مثل الأجزاء المشحونة ـ فهي تميل إلى الاصطفاف على سطح الجزيء بحيث تكون قريبة من الماء. يكون الارتباط الهيدروجيني هو الارتباط الرئيس وهو داخلي جزيئي. وتكون مناطق الاتصال بين الجزيئات صغيرة، والقوى فيما بينها ضعيفة نسبياً.

تعين البنية الجزيئية وبين الجزيئية ليس فقط ذوبانية البروتين،و إنما أيضاً الوظيفة التي يؤديها بوجه عام.

تعمل البروتينات الليفية بمثابة مواد بناء رئيسة في الأنسجة الحيوانية، بوظيفة تتلاءم مع نزعتها لتشكيل الليف وعدم الذوبانية. فهي تشكل الكيراتين في الجلد والشعر والأظافر والصوف والقرون والريش، والكولاجين في الأوتار، والميوزين في العضلات، والفيبروين في الحرير.

تؤدي البروتينات الكروية وظائف متعددة وثيقة الصلة بالمحافظة على عملية الحياة وضبطها، وظائف تتطلب التحرك وبالتالي الذوبانية. فهي تؤلف كافة الأنزيمات، وعدداً من الهرمونات. مثال ذلك: الأنسولين (من البنكرياس) والثيروغلوبولين (من الغدة الدرقية)، والـ ACTH (من الغدة النخامية)، والأضداد وهي المسؤولة عن الحساسية وعن استجابات العضوية ودفاعها ضد الكائنات الحية الغريبة، والألبومين في البيض، والهيموغلوبين الذي ينقل الأكسجين من الرئة إلى الأنسجة، ومولد الفيبرين (الفيبرينوجين) الذي يتحول إلى البروتين الليفي فيبرين غير الذواب،

وبالتالي يُحدِث الجلطة الدموية.

وتوزع البروتينات ضمن الصنفين الرئيسين على أساس الخـواص الفيزيائيـة، خصوصـاً الذوبانيـة: فمثـلاً الألبومينـات (تذوب في الماء وتتخثر بفعل الحرارة) والغلوبولينات (لا تذوب في الماء، لكنها تذوب في المحاليل الملحية الممدة)، إلخ.

يدعى ترسيب البروتينات غير العكـوس **المسـخ denaturation**، ويمكـن إحداثـه بوسـاطة الحـرارة، أو بـالحموض القوية، أو بالأسس القوية، أو بغيرها من الكواشف المتنوعة. فمثلاً، يعد تخثر بياض البيض بفعل الحرارة مسخاً لـبروتين ألبومين البيض. إن السهولة المفرطة التي تمسخ بها معظم البروتينات، تجعل دراستها صعبة، لأن المسخ يحـدث تغيـيراً جذرياً في البروتين، وبشكل خاص تلفاً لأي فعالية فيزيولوجية ممكنة. (يبدو أن المسخ يشتمل علـى تغـيرات فـي البنيـة الثانوية للبروتينات، الفقرة 16.36).

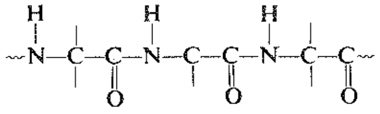
إن الحموض النووية (الفقرة 19.36)، وهي صنف آخر من المركبات التـي تبـدي ظـاهرة المسـخ. وبـالرغم مـن أن الببتيدات المتعددة وثيقة الصلة بالبروتينات إلا أنها لا تستجيب للمسخ، ربما لأن جزيئاتها أصغر وأقل تعقيداً.

12.36 بنية البروتينـات Structure of proteins

باستطاعتنا النظر إلى بنية البروتينات من عدة مستويات. فهناك البنية الأوليـة التي تقـع فـي المسـتوى الأدنـى: وهـي الأسلوب الذي ترتبط به ذرات الجزيئات البروتينية بعضها مع البعض بالروابط المشتركة مشـكلة السلاسـل. يلـي ذلـك البنية الثانوية: وهي الأسلوب الذي تترتب به السلاسل في الفراغ، بوساطة الروابـط الهيدروجينيـة التـي تثبـت السلاسـل المختلفة بعضها مـع بعـض، أو تثبـت أجـزاء مختلفـة مـن ذات السلسـلة مشـكلة اللفـائف الحلزونيـة، أو الصفـائح، أو الجسيمات المتراصة شبه الكروية. وقد أصبحت المسـتويات الأعلـى مـن البنيـة مفهومـة بـالتدريج، فمثـلاً قـد تتداخـل السلاسل المتحلزنة متموجة معاً ومشكلة حبالاً، أو تتجمع جزيئات مختلفة معاً مشكلة تكتلات أضخم. في البدء، دعنا ننظر إلى البنية الأولية للببتيدات.

13.36 سلسلة الببتيد Peptide chain

تتألف البروتينات من سلاسل ببتيدية، أي من بقايات حموض أمينية معاً بالارتباط الأميدي. وهي تتميز عن الببتيدات المتعددة بأوزانها الجزيئية المرتفعة (اصطلاحاً فوق الـ 10000) بأنها ذات بنى أكثر تعقيداً.

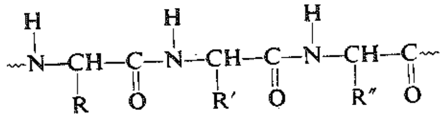


لقد عرفت البنية الببتيدية للبروتينات عن طريق العديد من الأدلة. إذ تعطي حلمهة البروتينـات بوسـاطة الحمـوض أو الأسس أو الأنزيمات، الببتيدات، لتصل في نهاية الحلمهة إلى حموض أمينية، وتظهر العصائب المميـزة لـلزمرة الأميديـة في أطياف تحت الأحمر للبروتينات: ويمكن أن تستنبط البنى الثانوية المبنية على الارتباط الببتيدي بشكل منسجم تماماً مع معطيات أشعة X.

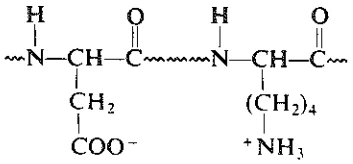
14.36 السلاسل الجانبية. نقطة التساوي الكهربائي. الرحلان الكهربائي

Side chains. Isoelectric point. Electrophoresis

ترتبط مع كل ذرة ثالثية من سلسلة الببتيد سلسلة جانبية. تشتمل بنية السلسلة الجانبية المعتمدة على خصوصية باقية الحمض الأميني على: H– في الغليسين، CH_3– في الآلانين، $CH(CH_3)_2$– في الفالين، $CH_2C_6H_5$– في الفنيل ألانين، إلخ...



يتضمن بعض من هذه السلاسل الجانبية زمراً أساسية: NH_2– في الليزين، أو الحلقة الإيميدازولية في الهيستيدين. وتتضمن بعض السلاسل الجانبية الأخرى زمراً حمضية: COOH– في حمض اسبارتيك أو حمض الغلوتاميك. ونظراً لوجود هذه السلاسل الجانبية الحمضية والأساسية، تظهر على طول السلسلة الببتيدية زمر مشحونة إيجاباً وأخرى مشحونة سلباً. ويحدَّد سلوك البروتين في الحقل الكهربائي بالأعداد النسبية للشحنات الموجبة والسالبة، التي تتأثر بدورها بحمضية المحلول.



تتعادل الشحنات الموجبة مع الشحنات السالبة تماماً في نقطة التساوي الكهربائي، ولا يبدي البروتين أي هجرة إجمالية، وعادة، تكون في هذه الحالة الذوبانية أصغرية، كما في حالة الحموض الأمينية. فعلى الجانب الحمضي من نقطة التساوي الكهربائي تتجاوز الشحنات الموجبة الشحنات السالبة ويتحرك البروتين باتجاه الكاثود (المهبط)، في حين أنه على الجانب الأساسي من نقطة التساوي الكهربائي تتجاوز الشحنات السالبة الشحنات الموجبة ويتحرك البروتين باتجاه الأنود (المصعد).

على الرغم من أن الببتيد هو العمود الفقري لكافة البروتينات، فإن لكل بروتين تعاقباً مميزاً من السلاسل الجانبية يمنحه خاصيات مميزة. تملك البروتينات المتنوعة نسباً مختلفة من السلاسل الجانبية الحمضية والأساسية، وبالتالي لها نقاط تساوٍ كهربائي متمايزة. ففي محلول ذي تركيز معين لأيون الهيدروجين، تنتقل بعض البروتينات باتجاه الكاثود، في حين ينتقل بعضها الآخر باتجاه الأنود. علاوة على ذلك تنتقل البروتينات المختلفة بسرعات مختلفة، بشكل يعتمد على مقدار الشحنة والحجم الجزيئي والشكل. ويعد هذا الاختلاف في سلوك البروتينات في الحقل الكهربائي القاعدة التي تقوم عليها طريقة فصل وتحليل المزائج البروتينية: **الرحلان الكهربائي**.

تؤثر السلاسل الجانبية على خواص البروتينات ليس فقط بحمضيتها أو بأساسيتها، ولكن أيضاً بوساطة خواصها الكيميائية الأخرى، وكذلك بحجومها وأشكالها الجزيئية. وتستطيع زمر الهيدروكسيل والسلفهدريل (SH–) تكوين

الإسترات، ويعد نتروجين الأمينو ليس فقط أساسياً بل نوكليوفيلياً. يبدو على الأرجح أن التموج الدائم في الشعر يعتمد على تغيرات في ثنائي السلفيد (–S–S–) الأمر الذي توفره السلاسل الجانبية للسيستئين، ويعزى ذلك الاختلاف الكبير بين الحرير والصوف إلى السلاسل الجانبية الصغيرة، H–، و CH_3–، التي تكون سائدة في فيبروئين الحرير، وتنسب المتانة الملاحظة في الأوتار إلى حلقة البيروليدين المنبسطة ولمقدرة الزمرة OH– في هيدروكسي البرولين على تشكيل الروابط الهيدروجينية. ويؤدي استبدال وحدة فالين بإحدى السلاسل الجانبية لحمض الغلوتاميك في جزيء الهيموغلوبين (يوجد 300 من السلاسل الجانبية المختلفة في كامل الجزيء) إلى إحداث فقر الدم المنجلي المميت fatal sickle-cell anemia.

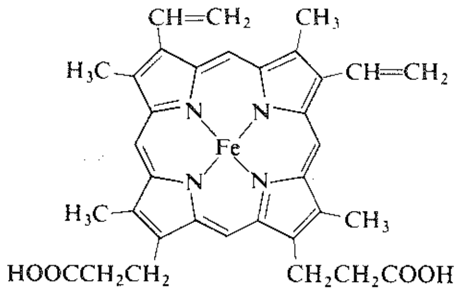
لقد استخدم تعاقب الحموض الأمينية في الهيموغلوبين في دراسة التطور، في علم دعي بعلم الوراثة المستحاثي الكيميائي chemical paleogenetics. فمثلاً تختلف السلسلة بيتا في هيموغلوبين الخيل عن الإنسان بـ 26 مركزاً من أصل 146 مركزاً، وعن الخنزير بـ 10 مراكز، وعن الغوريلا بمركز واحد فقط. لقد قدِّر أن استبدالاً ناجحاً لحمض أميني واحد يتطلب إحداثه عشرة ملايين من السنوات تقريباً، أي ذلك الاستبدال الذي يعزز فرص البقاء. (يعزى هذا التغير إلى تبدل في تسلسل الأسس في جزيء الحمض النووي، الفقرة 20.36).

15.36 البروتينات المترافقة. الزمر الضميمة. تمائم الأنزيمات

Conjugated proteins. Prosthetic groups. Coenzymes

تشتمل بعض الجزيئات البروتينية على جزء غير ببتيدي يسمى **الزمرة الضميمة**، تدعى هذه البروتينات **البروتينات المترافقة**. وتكون الزمرة الضميمة معنية بالفعل البيولوجي النوعي للبروتين.

على سبيل المثال، الهيم heme هو الزمرة الضميمة للهيموغلوبين. كما نرى، يحتوي الهيم على حديد يرتبط مع منظومة البيرول المعروفة بالبورفين porphin (قارن مع بنية الكلوروفيل، فقرة 1.30).

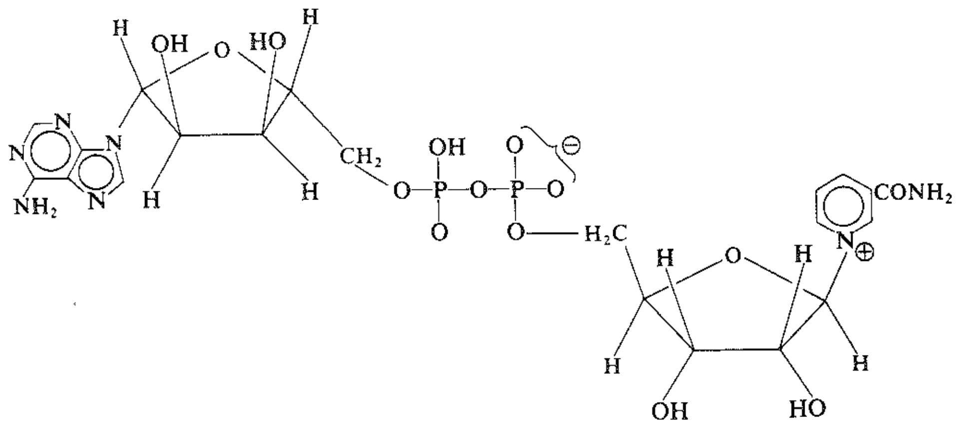


الهيم

إن تشكل المعقد العكوس أكسجين - هيم يجعل الهيموغلوبين قادراً على حمل الأكسجين من الرئة إلى الأنسجة. يشكل أحادي أكسيد الكربون معقداً مشابهاً، لكنه أكثر استقراراً، وهكذا فإنه يوثق الهيموغلوبين ويمنعه من نقل الأكسجين، فتحدث الوفاة. يرتبط الهيم مع الجزء الببتيدي (غلوبين) من البروتين بوساطة اتحاد قوي: تساندية الحديد بوساطة نتروجين الهيستدين من البروتين، بارتباط هيدروجيني، وقوى فاندرفالس بين الأجزاء الكارهة للماء (الهيدروفوبية) من الجزيئين.

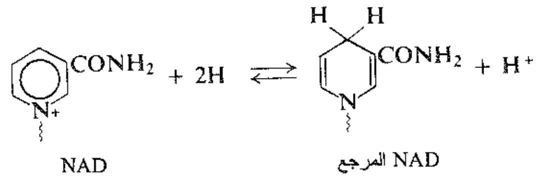
تحتاج معظم الأنزيمات لعوامل تميمية، بهدف إبراز تأثيراتها التحفيزية: مثل الأيونات المعدنية. يدعى القسم

الببتيدي في مثل هذه الأنزيمات ــ البروتين دون تميم الأنزيم ــ بـ **أبوأنزيم apoenzyme**. ويدعى العامل التميمي العضوي **بتميم الأنزيم coenzyme**. فإذا كان ارتباط العامل التميمي تشاركياً مع الأبوأنزيم فيعد عندئذ زمرة ضميمة.



الشكل 3.36 : نيكوتين أميد أدينين ثنائي نوكليوتيد (NAD) **(ثنائي فوسفو بيريدين نوكليوتيد).**

يرتبط التميم الأنزيمي نيكوتين أميد أدينين ثنائي نوكليوتيد (NAD) على سبيل المثال، مع عدد من أنزيمات نازعة الهيدروجين. (لقد صادفناها سابقاً لدى العمل في الأكسدة الأنزيمية للإيتانول، الفقرة 2.32). يتألف هذا التميم الأنزيمي (الشكل 3.36) من جزيئين من D–ريبوز مرتبطين على شكل إسترات فسفاتية، ومن المنظومة الحلقية غير المتجانسة الملتحمة المعروفة بالأدينين، ومن النيكوتين أميد على شكل ملح أمونيوم رابعي. يصادف في بعض المنظومات النيكوتين أميد أدينين ثنائي نوكليوتيد فسفات (NADP)، الذي تكون فيه الزمرة OH– المرتبطة بـ C–2 من وحدة الريبوز اليسارية في الـ NAD على شكل إستر فسفاتين. تقتضي الوظيفة البيولوجية المميزة لهذه الأنزيمات النازعة للهيدروجين تحولاً في جزء النيكوتين أميد من NAD أو NADP إلى البنية ثنائية الهيدروجين.



إن معظم الجزيئات التي تؤلف التمائم الأنزيمية مثل النيكوتين أميد هي **فيتامينات**، وهذا يعني أنها مواد يجب أن تكون متوافرة في الوجبات الغذائية لإتاحة الفرصة لنمو مميز أو للمحافظة على البنية. ومن دون شك، تحتاج العضوية الحية لهذه المواد من أجل فعالية تميمها الأنزيمي.

16.36 البنية الثانوية للبروتينات Secondary structure of proteins

يبدو واضحاً أن البروتينات مؤلفة من سلاسل متعدد الببتيد. كيف تترتب هذه السلاسل بعضها بالنسبة لبعض وفي الفضاء المحيط؟ هل هي ممتدة جنباً إلى جنب متحلقة وملتفة حول بعضها، أم منطوية على شكل جسيمات مستقلة شبه كروية؟

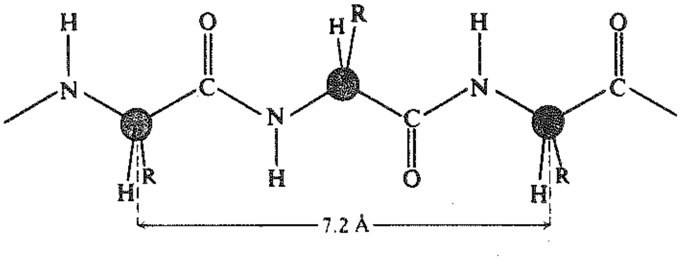
ندين بالكثير من فهمنا للبنية الثانوية للبروتينات للتحليل بأشعة X. فمن أجل معظم البروتينات، تؤكد نماذج انعراج أشعة X تكراراً منتظماً لوحدات بنيوية محددة. فعلى سبيل المثال، توجد مسافات مكررة من رتبة 7.0 Å في فيبروئين الحرير، ومن رتبة 1.5 Å و 5.1 Å في α–كيراتين الصوف غير الممتط.

المسألة هي في استنباط بنى تفسر سمات أنماط انعراج أشعة X، وفي الوقت نفسه تتوافق مع ما هو معروف عن البنية الأولية: أطوال الروابط وزواياها، البنية المستوية للزمرة الأميدية، تشابه التشكيل حول المراكز الكيرالية (جميعها من الفصيلة –L)، قياس وتعاقب السلاسل الجانبية. إن الأمر المهم في هذه المسألة هو إدراك التأثير الاستقراري للروابط الهيدروجينية (5 - 10 كيلو حريرة للمول للرابطة الهيدروجينية الواحدة)، والمبدأ هو أن البنية الأكثر استقراراً هي تلك التي تسمح بتشكل العدد الأعظمي من الروابط الهيدروجينية. لقد افترض أيضاً، بناء على دراسة مركبات مشابهة أن الرابطة N–H–O قريبة جداً من الخطية، إذ يتوضع الهيدروجينان على، أو ضمن 20° من الخط الواصل بين النتروجين والأكسجين. لقد قدمت الدراسة الراهنة متعددات الببتيد الصنعية البسيطة التي تحتوي على نوع واحد فقط من باقية الحمض الأميني، مساعدة عظيمة في كل هذا العمل.

إن التقدم الذي تحقق في مسألة من هذا الحجم وبهذه الصعوبة كان بالضرورة نتيجة عمل عدد من الناس. كان لينوس باولينغ من معهد كاليفورنيا التكنولوجي من بين هؤلاء الناس، وهو الذي حصل على جائزة نوبل للعام 1954. لقد كتب باولينغ في العام 1951: «بعد مضي أربعة عشر عاماً على الهجوم العنيف غير الناجح مع البروفيسور روبرت كوريه على مسألة استنباط تشكيلات مقنعة لسلاسل متعدد الببتيد في البروتينات قررت محاولة حل المسألة بطريقة غير مباشرة، طريقة البحث في بلورات كبيرة كاملة للحموض الأمينية، والببتيدات البسيطة، والمواد المرتبطة بها، بهدف الحصول على معلومات كاملة موثوقة ومفصلة عن الميزات البنيوية للمواد التي من هذا النوع. وأخيراً توفير فرصة تنبؤ موثوق يشرح بدقة تشكيلات متعدد الببتيد في البروتين» (Record Chem. Prog., 1951, **12**, 156-7). أعطى هذا العمل الذي استمر أكثر من 14 سنة معلومات تتعلق بهندسة الزمرة الأميدية التي أرشدت باولينغ ومساعديه في نهاية الأمر إلى افتراض ما يمكن أن يكون البنية الثانوية الأكثر أهمية في كيمياء البروتين: الحلزون–α (the α–helix).

دعنا نتفحص بعضاً من البنى الثانوية التي افترضت.

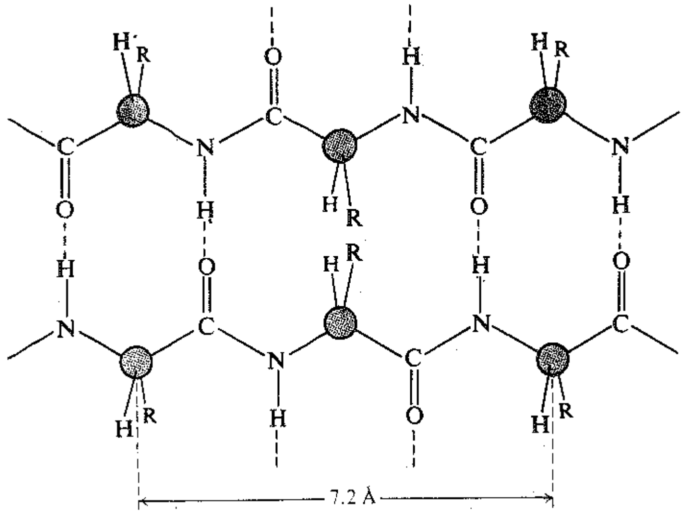
وكنقطة انطلاق، من الملائم أن نتمعن في البنية (ربما افتراضياً) التي تكون فيها السلاسل الببتيدية منبسطة كلياً ومشكلة سطحاً متعرجاً:



سلسلة ببتيدية منبسطة

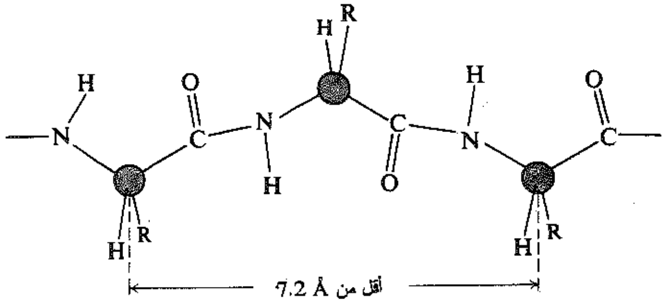
تتوضع هذه السلاسل جنباً إلى جنب مشكلة صفيحة منبسطة. تتثبت كل سلسلة من السلسلتين المجاورتين لها بالروابط الهيدروجينية (الشكل 4.36). يكون لهذه البنية مسافة متكررة من رتبة 7.2 Å، وهي المسافة بين باقيات الحمض الأميني المتناوبة. (لاحظ أن السلاسل الجانبية المتناوبة تقع على نفس الجانب من الصفيحة). من جهة أخرى،

يجعل ازدحام السلاسل الجانبية، هذه البنية المنبسطة المثالية غير ممكنة، ربما باستثناء متعدد الغليسين الصنعي.



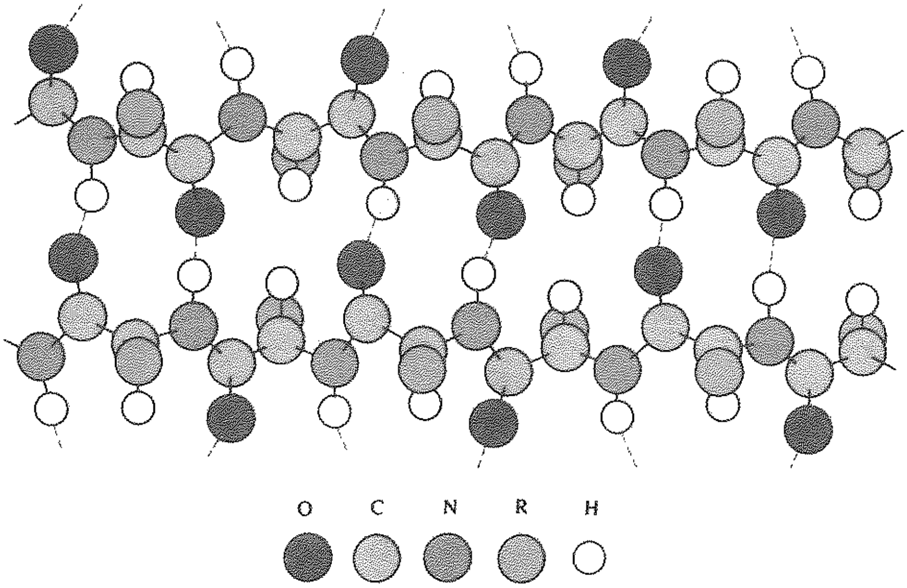
الشكل 4.36 : بنية الصفيحة المنبسطة الافتراضية للبروتين. تكون السلاسل ممتدة بصورة كاملة، ورؤوس السلاسل المتجاورة في اتجاهات متعاكسة، والارتباط الهيدروجيني هو بين السلاسل المتجاورة. وتكون السلاسل الجانبية (R) مزدحمة.

يمكن أن يؤدي انكماش خفيف في السلاسل الببتيدية إلى توفير مكان لسلاسل جانبية صغيرة أو متوسطة الحجم.

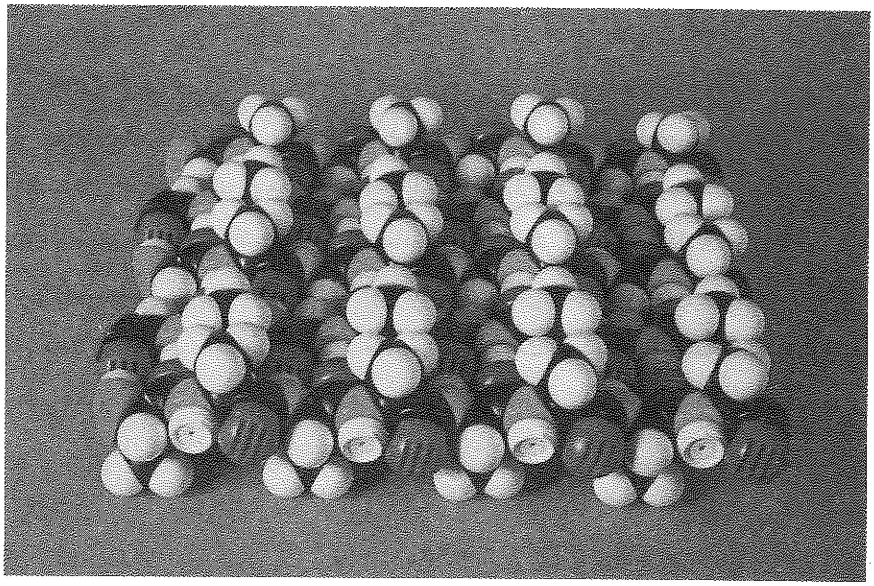


سلسلة ببتيدية منكمشة

تتثبت السلاسل الممتدة جنباً إلى جنب مع بعضها بالروابط الهيدروجينية ويؤدي الانكماش إلى ظاهرة الصفيحة المنطوية حيث تكون المسافات بين باقيات الحموض الأمينية المتناوبة أقصر إلى حد ما (انظر الشكل 5.36). افترضت هذه البنية لفيبروئين الحرير ودعيت الترتيب بيتا، الذي يتميز بتكرار مسافة قدرها 7.0 Å وتتقارب بشكل وثيق من بنية الصفيحة المنبسطة الممتدة تماماً. ومن المهم أن نلاحظ أنه بالرغم من وجود 15 صنفاً من باقيات الحموض الأمينية في فيبروئين الحرير - وهذا على درجة من الأهمية - فإن 46% من هذه الباقيات هي من الغليسين الذي لا يملك سلسلة جانبية في حين أن الـ 38% الأخرى هي من الآلانين والسيرين اللذين يملكان سلاسل جانبية صغيرة CH_3– و CH_2OH– (انظر الشكل 6.36).

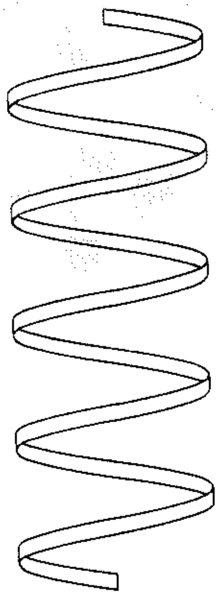


الشكل 5.36 : بنية الصفيحة المنطوية (الترتيب بيتا) التي افترضها باولينغ لفيبروئين الحرير. لقد تقلصت السلاسل موفرة مكاناً للسلاسل الجانبية الصغيرة. تتوضع رؤوس السلاسل المتجاورة في اتجاهات متعاكسة، ويكون الارتباط الهيدروجيني هو القائم بين السلاسل المتجاورة.



الشكل 6.36 : طراز من متعدد (L-آلانين) بشكل بنية الصفيحة المنطوية. فلو نظرنا على طول السلسلة من اليسار إلى اليمين يكون باستطاعتنا رؤية السلاسل الجانبية المتيلية تتوجه متناوبة إلى الأعلى والى الأسفل (الصف الأمامي هو الأكثر وضوحاً). تتوالى الانثناءات من الأمام إلى الخلف، وتكون المسافة المتكررة هي من بين تلك القمم التي تحدثها زمر المتيل البارزة.

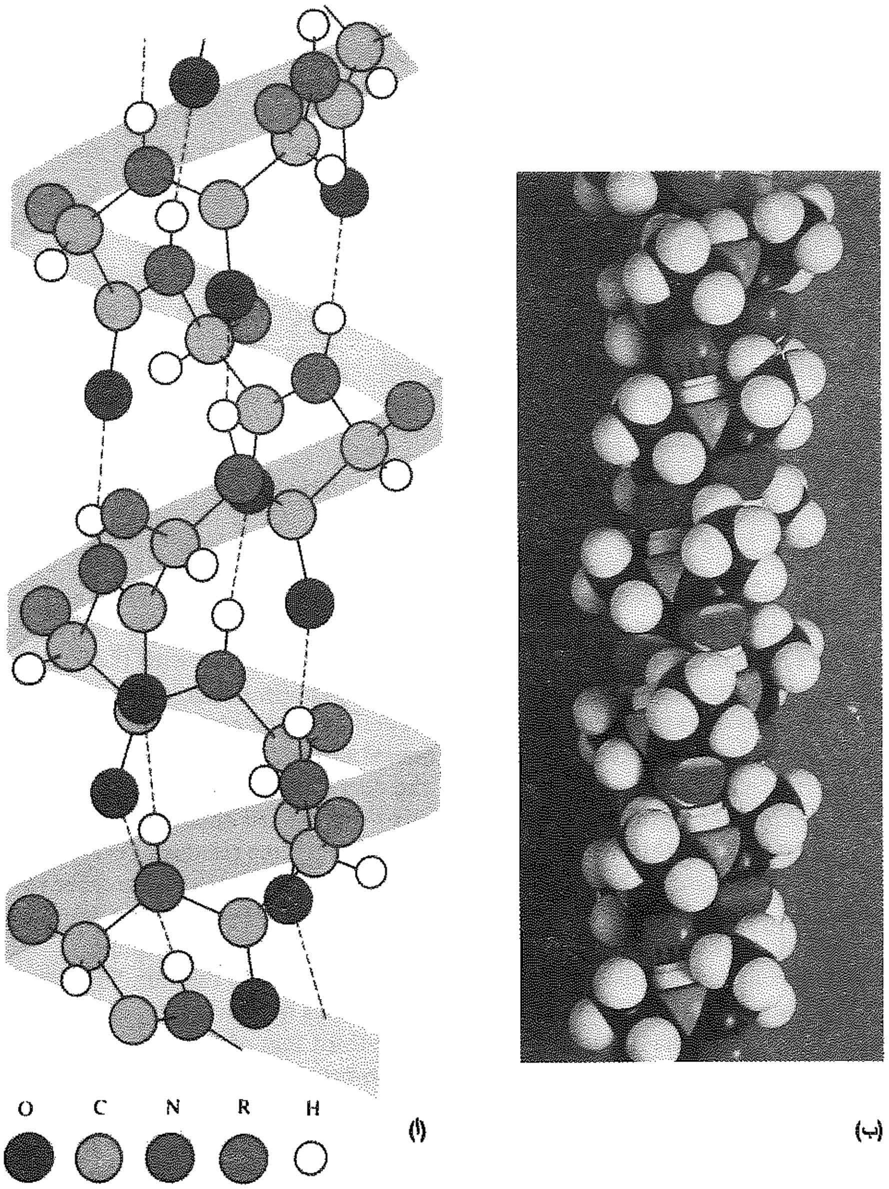
وعندما تكون السلاسل الجانبية ضخمة بالفعل، تتكيف مع الحالة الواقعة بوساطة نوع مختلف من البنية، إذ تلتف كل سلسلة مشكلة اللولب helix (مثل الدرج اللولبي).



اللولب (يميني)

يحدث الارتباط الهيدروجيني بين الأجزاء المختلفة من ذات السلسلة مثبتاً اللولب بعضه إلى بعض. فمن أجل α–كيراتين (الصوف غير المشدود، الشعر، القرون والأظافر) افترض باولينغ وجود لولب يضم 3.6 من باقيات الحمض الأميني في كل لفة (الشكل 7.36). وتبين النماذج أن هذا اللولب ـ 3.6 يوفر مكاناً للسلاسل الجانبية، ويسمح لكافة الروابط الهيدروجينية الممكنة بالتشكل. كما ويفسر المسافة المتكررة التي من رتبة 1.5 Å، والتي هي المسافة المقاسة بين باقيات الحموض الأمينية على طول محور اللولب. ولكي نبقى ضمن هذا اللولب، يجب أن تكون كافة باقيات الحموض الأمينية من ذات التشكيل، كما هي بالفعل، علاوة على ذلك، وكما هو مبين، تتطلب تشكيلاتها –L أن يكون اللولب يمين التوجه. إن الحلزون ألفا، كما يدعى، يتميز بأهمية أساسية في كيمياء البروتينات.

(لتفسير المسافة المتكررة الثانية من رتبة 5.1 Å في α–الكيراتين، علينا أن نتوجه لما هو معروف باسم البنية الثالثية. فقد اقترح باولينغ أن باستطاعة كل لولب أن يلتف ذاتياً مشكلاً اللولب الفائق superhelix، الذي يلتف مرة في كل 35 لفة من اللولب ألفا. تتماوج ستة من اللوالب الفائقة حول اللولب السابع مشكلة جديلة ذات سبعة خطوط على شكل لولب مستقيم).

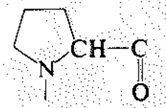


الشكل 7.36 : بنية اللولب ألفا التي افترضها باولينغ لـ α-الكيراتين. (أ) عرض تخطيطي من تسع باقيات. (ب) نموذج CPK لمتعدد (L-آلانين) ذي 22 باقية: إن كافة السلاسل الجانبية هي متيل.

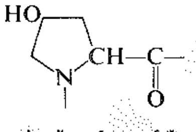
يوفر هذا الترتيب مكاناً للسلاسل الجانبية الضخمة. إنه لولب يميني التوجه ذو 3.6 باقية في اللفة الواحدة، ويكون الارتبط الهيدروجيني هو ضمن السلسلة.

فعندما يمط الصوف يتحول α-الكيراتين إلى β-الكيراتين ويترافق ذلك بتغير في نمط انعراج أشعة X. ويعتقد أن اللوالب تصبح عندئذ غير ملتفة وتستلقي السلاسل جنباً إلى جنب معطية بنية صفيحية من النوع بيتا. تتقطع الروابط الهيدروجينية داخل السلسلة اللولبية ويستعاض عنها بروابط هيدروجينية بين السلاسل المتجاورة. (قارن تأثير سحب الليف الصنعي النايلون (الفقرة 8.31) على سبيل المثال، وكذلك متعدد الأميد). وبسبب ضخامة السلاسل الجانبية، تكون السلاسل الببتيدية أقل امتطاطاً (المسافة المتكررة 6.4 Å) مما هو عليه في فيبروئين الحرير (المسافة المتكررة 7.0 Å).

إضافة إلى سمات أنماط انعراج أشعة X للبروتينات من النمط ألفا وبيتا، هناك نوع ثالث: هـو الكولاجين، بروتين الأوتار والجلد. يتميز الكولاجين في المستوى الأول، بنسبة مرتفعة من باقيات البرولين وهيدروكسي البرولين، وقطع متكررة من السلسلة Gly-Pro-Hyp. يمكن لحلقة البيروليدين في البرولين وهيدروكسي البرولين أن تؤثر في البنية الثانوية بأوجه عدة. فالنتروجين الأميدي لا يحمل الهيدروجين اللازم للارتباط الهيدروجيني.



باقية البرولين



باقية هيدروكسي البرولين

إن تسطح الحلقة خماسية الأضلاع المقترن بتسطح زمرة الأميد يمنع توسع السلسلة الببتيدية كما في الترتيب بيتا، يتداخل بالتحلزن المتراص للولب ألفا. تجمع بنية الكولاجين بين الطبيعة اللولبية للبروتينات من النمط ألفا مع الارتباط الهيدروجيني القائم داخل سلسلة بروتينات النمط بيتا. تلتف ثلاث سلاسل ببتيدية ـ كل منها بشكل لولب يساري التوجه–بعضها حول بعض مشكلة لولباً فائقاً ذا ثلاثة خطوط يميني التوجه. ينتج باقية الغليسين الصغيرة عند كل ثلث موقع من كل سلسلة مكاناً لحلقات البيروليدين الضخمة على السلسلتين الأخريين. تتماسك السلاسل الثلاث مع بعضها بقوة الإرتباط الهيدروجيني بين باقيات الغلسين وبين الزمر OH– على هيدروكسي البرولين.

وعندما يغلى الكولاجين مع الماء، فإنه يتحول إلى بروتين معروف ذواب في الماء هو الجلاتين gelatin؛ في حين لا يعود المحلول إلى الكولاجين عندما يبرد، بل يتخذ شكل الهلام. يعادل الوزن الجزيئي للجلاتين ثلث الوزن الجزيئي للكولاجين. ومن الواضح أن المعالجة المذكورة تفصل حصلات اللولب محطمة الروابط الهيدروجينية بين السلاسل و يستعاض عنها بالروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء.

وبغض النظر عن البروتينات الليفية غير الذوابة والتحول إلى البروتينات الكروية الذوّابة (مثل، الهيموغلوبين، الانسولين ،غاما–غلوبولين، وألبومين البيض). نجد أن قضية البنية الثانوية يمكن أن تكون أكثر تعقيداً .فقد أجمعت البراهين هنا أن اللولب ألفا غالباً ما يلعب دوراً رئيساً.

فهذه السلاسل الببتيدية الطويلة ليست موحدة: إذ يمكن لقطع معينة أن تكون ملتفة بشكل لوالب أو مطوية بشكل صفائح؛ في حين تتحلق قطع أخرى وتلتف مشكلة ترتيبات معقدة وغير منتظمة. انظر مثلاً إلى α–كيموتربسين في الشكل 8.36. وقد يبدو أن هذا التحلق والالتفاف عشوائي ، لكنه من دون شك ليس كذلك ، فتسلسل الحموض الأمينية يعين وراثياً (الفقرة 20.36). لكن، ما إن تتشكل السلسلة حتى تقع بصورة طبيعية ضمن الترتيب الأكثر استقراراً الخاص بذلك التسلسل المعين. وتوجه هذا الثني في العضوية بروتينات أخرى تدعى بالوصيفات chaperones.

لقد وجدنا هنا كافة أنواع القوى تفعل «بين الجزيئات» لكن أكثرها ينحصر بين أجزاء مختلفة من ذات السلسلة: قوى فاندرفالس، وروابط هيدروجينية، وتجاذب (أو تدافع) أيوني بين الزمر المشحونة. وهناك ارتباط كيميائي متشابك بالروابط ثنائية السلفيد. وتكون الصفة المميزة للبروتينات الكروية هي في توجه الأجزاء المحبة للشحوم نحو الداخل بعضها مقابل بعض بعيدة عن الماء، مثل الذيول المحبة للشحوم في مذيّلة الصابون.

تعد البروتينات عالية التحديد فيما يخص وظائفها الفيزيولوجية. فمثلاً، صادفنا الأنزيم الذي يشطر α–الغلوكوزيدات ولكن ليس β–الغلوكوزيدات ، والأنزيم الذي يشطر فقط باقية الحمض الأميني الحدي –C في

البتيدات المتعددة . رأينا في الفقرات (4.32 - 7.32) كيف أن أنزيم الكحول ديهيدروجيناز يفرق بين الهيدروجينات المولدة للتخايل وبين الوجوه المماثلة المولدة للتخايل للأسيت الدهيد، وكيف يفرق أنزيم الأكسدة والإرجاع نفس الأمر (مسألة 5، من مسائل نهاية الفصل 32) أيضاً، ولكن بالأسلوب المعاكس.

يبدو واضحاً أن الفعالية الحيوية للبروتين لا تعتمد فقط على زمرته الضميمة (إن وجدت) والتعاقب الخاص لحموضه الأمينية، وإنما أيضاً على شكل الجزيء. فكما قال إميل فيشر في عام 1894: «... يجب أن يتطابق الأنزيم والغلوكوزيد مع بعضهما مثل القفل والمفتاح ...». سنرى في الفقرة 18.36 كيف يعتقد أن أنزيماً ما يبدي تأثيره، وكيف يعتمد هذا التأثير على شكل الجزيء الأنزيمي بأسلوب نوعي ومحدد جداً.

يلغي التمسخ التفاف البروتين و يتلف شكله المميز وكذلك تفاعليته الحيوية المميزة. في عام 1962 كان قد منح بيروتس وكيندرو M. F. Perutz و J. C. Kendrew من جامعة كامبردج جائزة نوبل في الكيمياء لشرحهما بنية الهيموغلوبين وبنية الميوغلوبين ذلك الجزيء المختزن الأكسجين والوثيق الصلة، عين هذان العالمان بالتحليل بأشعة X لمعرفة تعاقب الحموض الأمينية، الشكل الجزيئي - الثلاثي الأبعاد -، هذه الجزيئات الهائلة التعقيد: بدقة في حالة الميوغلوبين، على شكل لولب الفا في الباقيات الست عشرة بدءاًمن الوحدة الحدية –N ، ومن ثم ينعطف وفق زاوية قائمة. وأمكنهما القول أيضاً لماذا: توجد باقية حمض الأسباراتيك عند الطرف؛ حيث تغير السلسلة توجهها، إذ تتداخل زمرته الكربوكسيلية مع الإرتباط الهيدروجيني الذي يحتاجه لاستمرار التحلزن. تتطابق السلاسل الأربعة المنطوية من الهيموغلوبين مع بعضها مشكلة جزيئاً شبه كروي، 64 Å × 55 Å × 50 Å. تستطيع زمر الهيم الأربع المسطحة، التي تحتوي كل واحدة منها على ذرة حديد والتي بإستطاعتها ربط جزيء أكسجين ، أن تتطابق مع جيوب مستقلة في هذة الكرة. فعندما ينقل الأكسجين تتحرك السلاسل لتجعل الجيوب أصغر قليلاً؛ وقد وصف بيروتس Perutz الهيموغلوبين بأنه «جزئ التنفس». تبطن هذه الجيوب بالأجزاء الهيدروكربونية من الحموض الأمينية إذ تمنع، مثل هذه البيئة غير القطبية انتقال الالكترون بين الاكسجين والحديد الثنائي التكافؤ، وتسمح بتشكيل المعقد اللازم لنقل الأكسجين.

17.36 الكيمياء الحيوية، البيولوجيا الجزيئية، والكيمياء العضوية

Biochemistry, molecular biology, and organic chemistry

درسنا، حتى الآن الكيمياء العضوية الأساسية للدهون والكربوهيدرات والبروتينات: البنى وكيفية تعيينها، وأنواع التفاعلات التي تستجيب لها في أنبوب الأختبار. لقد قلنا أن هذه هي الجزيئات الحيوية إنها تشارك في العملية الكيميائية التي نسميها الحياة. لكن ماذا تفعل هذه المواد؟

ماهي التفاعلات التي تقوم بها في العضوية الحية وليس في أنبوب الأختبار؟

إن الإجابة البسيطة المستفيضة عن هذا السؤال سوف تحتاج - وبالفعل - كتاباً ضخماً كهذا الكتاب. ومع ذلك وقد قطعنا شوطاً كبيراً، فنحن لا نستطيع إلا أن نكون فضوليين. ولذلك سوف نلقي نظرة خاطفة، في الفقرات التالية، على الإجابة - أو بالأحرى - على الشيء الذي تستجره الإجابة.

سندرس مثالاً عن العملية الكيميائية الحيوية: كيف يمكن لأنزيم - من آلاف الأنزيمات الموجودة في أجسامنا — أن يعمل. ثم سنبحث قليلاً في صنف آخر من الجزيئات الحيوية، وهي الحموض النووية، وكم هي متضمنة في أكثر

العمليات الكيميائية الحيوية سحراً على الإطلاق، إنها الوراثة.

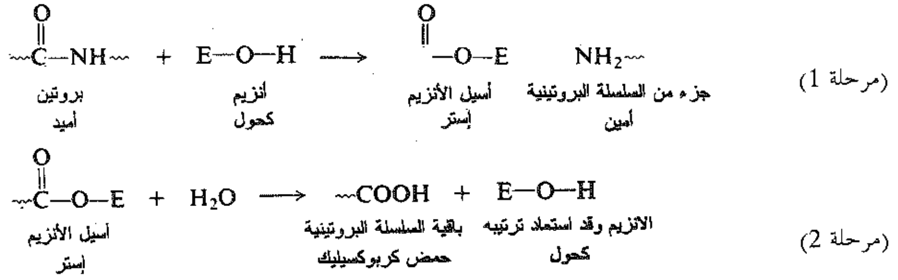
لقد أصبحت دراسة الحموض النووية معروفة باسم «البيولوجيا الجزيئية». وفي الواقع، تعد كافة العمليات الكيميائية الحيوية جزءاً من علم البيولوجيا الجزيئية ـ البيولوجيا على المستوى الجزيئي ـ التي هي في النهاية كيمياء عضوية. تؤول كافة العمليات المهمة هذه ـ بما فيها القوى الغامضة للأنزيمات ـ إلى مسائل البنية الجزيئية كما نعرفها، الشكل والحجم الجزيئي؛ القوى بين الجزيئات وداخل الجزيئات؛ كيمياء الزمر الوظيفية؛ الحمضية والأساسية؛ والأكسدة والإرجاع؛ تغيرات الطاقة وسرعة التفاعل؛ والعلاقة ضيف ـ مضيف والسيمفوريا.

18.36 آلية التفاعل الأنزيمي. كيموتربسين Mechanism of enzyme action. Chymotrypsin

تعد الأنزيمات، كما ذكرنا، بروتينات تعمل محفزات ذات تأثير هائل للتفاعلات الحيوية. ولتعرف كيفية عملها، دعنا نختبر تأثير واحد منها (الكيموتربسين)، وهو أحد الأنزيمات الهاضمة الذي يتلخص عمله بتعزيز تفاعل حلمهة روابط ببتيدية معينة في البروتينات. لقد عين تعاقب 241 باقية حمض أميني في الكيموتربسين وعرف بوساطة التحليل بأشعة X تهايؤ ذلك الجزيء (الشكل 8.36). يعد الكيموتربسين كغيره بروتيناً ذواباً ملتفاً بأسلوب تنقلب بوساطته الأجزاء المحبة للشحوم إلى داخل الجزيء متوجهة بعضها نحو بعض، بعيدة عن الماء، الأمر الذي يسمح بالارتباط الهيدروجيني الأعظمي الداخلي الجزيئي.

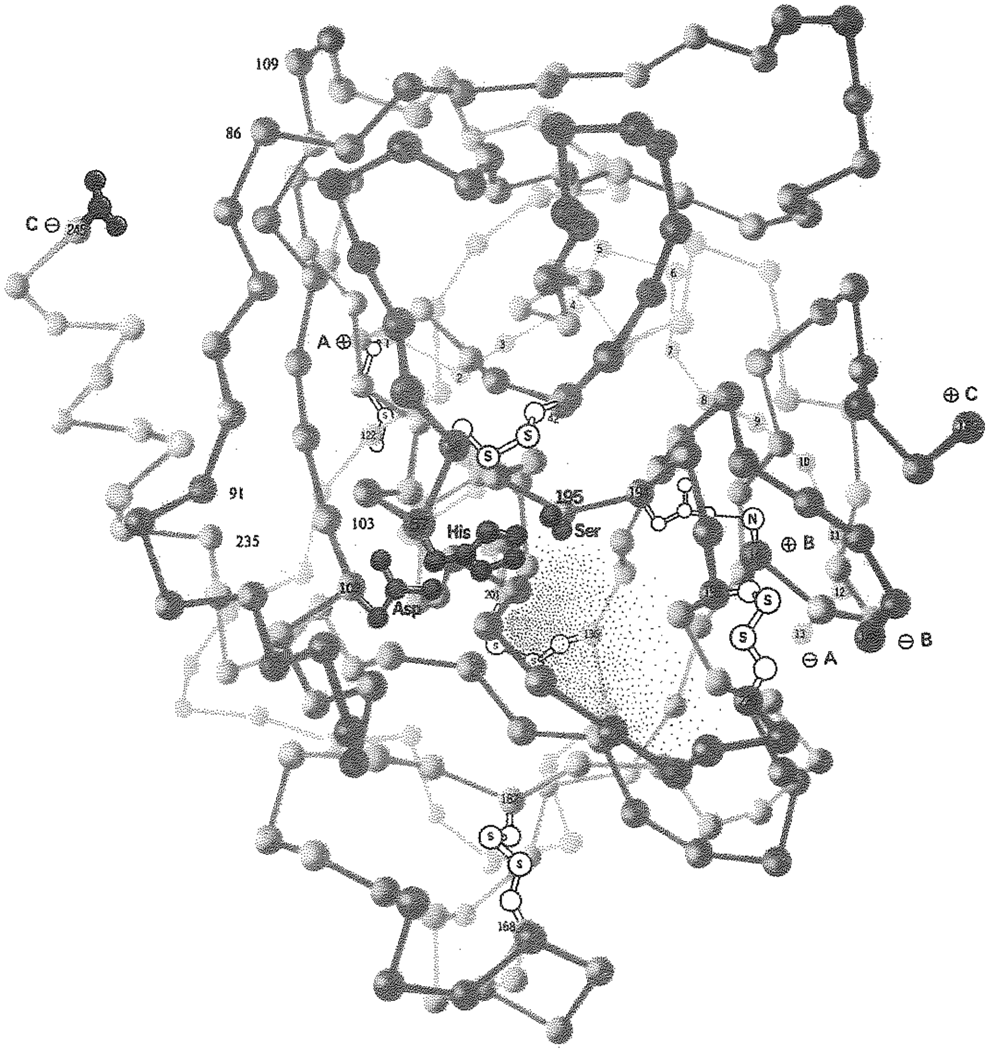
لقد دُرس تأثير الكيموتربسين دراسة مستفيضة أكثر من أي أنزيم آخر. فقد أتاح وجوده في الشكل البلوري إمكانية دراسته في أنبوب الاختبار في شروط مختلفة. فهو يحفز حلمهة ليس فقط البروتينات وإنما الأميدات العادية والإسترات أيضاً والكثير منها. وقد عرف الكثير باستعمال هذه الركائز البسيطة. وقد صُنّعت المركبات النموذجية على شاكلة بروتينات جزيء الكيموتربسين، وقيست تأثيراتها التحفيزية.

أولاً يبدو على الأرجح أن الكيموتربسين يؤثر وفق مرحلتين: ففي المرحلة الأولى يعمل بوصفه كحولاً، ويشطر السلسلة الببتيدية.



ونسمي ذلك تحللاً كحولياً للأميد المستبدل، أي استبدالاً نوكليوفيلياً للأسيل. وتكون المنتجات هي الأمين ـ الجزء المتحرر من الركيزة ـ وإستر الأنزيم، كما سنرى ذلك قريباً. وفي المرحلة الثانية، يحلمه إستر الأنزيم. ينتج ذلك الأمر حمضاً كربوكسيلياً ـ الجزء الآخر من جزيء الركيزة ـ ويتجدد الأنزيم، ويصبح جاهزاً للعمل ثانية.

ما هي بنية هذا الإستر المتوسط المتشكل من الأنزيم؟ لقد وُجد الجواب باستخدام الإسترات البسيطة بمثابة ركائز، مثل بارا نتروفنيل أسيتات. تتجمع التراكيز المحسوسة للحالة المستقرة للإستر المتوسط الذي يمكن عزله عن طريق إطفاء المزيج التفاعلي بالحمض. يُظهر التحليل التعاقبي لإستر الأنزيم أن زمرة الأسيتيل من الركيزة كانت مرتبطة بالسيرين-195. وعندئذ فإنه عند الزمرة OH– من تلك الباقية من الحمض الأميني يتفاعل الأنزيم.



الشكل 8.36 : البنية ثلاثية الأبعاد لـ α-كيموتربسين. لقد جرى ترقيم الباقيات من 1 إلى 245 كما في طليعة الكيموتربسين. لكن الباقيات 14 ـ 15 و 147 ـ 148 فقد فقدت. السلاسل الثلاثة (الوحدات ذات الحدية -N المعطاة أولاً) هي: A، 1 ـ 13؛ B 16 ـ 146؛ C، 149 ـ 245.

تعد الوحدات هيستيدين-57، سيرين-195، وإيزو اللوسين-16 وحدات أساسية. يتوضع الجيب المحب للشحوم إلى اليمين من الهيستيدين-57 والسيرين-195، ويشار إليه بالنقاط الحمراء، وهو مرتبط بالباقيات 184 ـ 191 و 214 ـ 227.

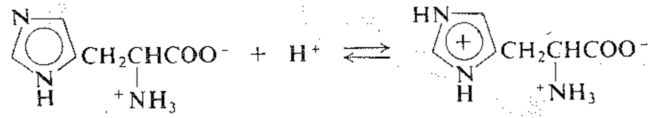
بإمكاننا مشاهدة مقطع قصير من اللولب-α عند الباقيات 234 ـ 245، ويتوضع اللولب الآخر (غالباً مختبئ) عند 164 ـ 170. هناك إشارة خفية للصفيحة المنثنية بدءاً من الباقية 91 ـ 86 و 103 ـ 108 ممتداً وباتجاه اليمين.

$$HOCH_2\underset{\displaystyle {}^{+}NH_3}{\underset{|}{C}}HCOO^-$$

السيرين

لكن الدليل يؤكد أن هناك باقيات أخرى من الحموض الأمينية هي أيضاً جوهرية لفعالية الأنزيم. تتغير سرعة الحلمهة التي يحفزها الأنزيم حالما تتغير حموضة الوسط التفاعلي. فإذا رسم أحد ما بيانياً سرعة الحلمهة بدلالة pH المحلول فسيحصل على منحنٍ له شكل الجرس: إذ يؤدي ازدياد pH الوسط إلى ارتفاع السرعة حتى الحد الأعظمي ومن ثم هبوطها. تكون السرعة مرتفعة عند pH نحو 7.4 (مطابقاً للـ pH الفيزيولوجية) ومنخفضة إما في المحلول الأكثر حمضية أو الأكثر أساسية. ويبين تحليل المعطيات ما يلي: تستوجب الحلمهة وجود أساس حر ذي K_b من رتبة 10^{-7}، وأساس مبرتن ذي K_b 3×10^{-5}. فعندما تكون الـ pH منخفضة (محلول حمضي)، يكون كلا الأساسين بالشكل المبرتن، وعندما تكون الـ pH مرتفعة (محلول قلوي) يكون كلا الأساسين بالشكل الحر. وتكون الحلمهة أسرع ما يمكن عند قيمة pH متوسطة حيث يكون الأساس الضعيف حراً على الأغلب والأساس الأقوى مبرتناً على الأغلب.

توافق قيمة K_b للأساس الضعيف تلك العائدة لحلقة الإيميدازول من الهيستيدين، وهناك دليل إضافي يشير إلى أنها هي في الحقيقة الأساس، فمثلاً:



هيستدين أساس — هيستيدين مبرتن حمض

تتضمن الدراسات تحفيزاً بوساطة الإيميدازول نفسه. الآن، يُظهر فحص تهايؤ الكيموتربسين (الشكل 8.36) أن باقية الهيستيدين قريبة جداً من باقية السيرين–195. إنه الهيستيدين–57، ويعتقد أن له علاقة بنشاط الأنزيم.

ماذا عن الأساس القوي، الذي يبدو وفق الحركية أنه متضمن بشكله المبرتن؟ إذ توافق K_b لـه تلك العائدة لزمرة. α–أمينو لمعظم الحموض الأمينية ـ زمرة α–أمينو، أي تلك التي ليست مشتركة في الارتباط الببتيدي. لكن يمكن لكافة الزمر الأمينية (الحرة) في الكيموتربسين ـ باستثناء واحدة منها ـ أن تكون مؤستلة دون أن يفقد الأنزيم كامل الفعالية. فالمستثنى هو إيزو اللوسين–16، الوحدة الحدية - N للسلسلة B.

$$\underset{\displaystyle\;{}^{+}NH_3}{CH_3CH_2CH(CH_3)\underset{|}{C}HCOO^-}$$

إيزو اللوسين

إذاً من المحتمل أن ليس باستطاعة هذه الزمر الأمينية أن تكون مؤستلة، إنما يجب أن تكون حرة لتبرتن وتؤدي دورها في العمل التحفيزي.

الآن، ما هو عمل كل من هذه الوحدات المفتاحية في جزيء الأنزيم؟ من الواضح ما هو عمل السيرين–195: فهو يوفر الـ OH– من أجل تشكيل الإستر. ما هو عمل إيزو اللوسين–16؟ لقد نسب الفرع النازل من منحني السرعة الذي له شكل الجرس إلى برتنة هذه الوحدة. لكن شيئاً ما يحدث لدى ارتفاع الـ pH فوق الـ 7.4: تتناقص الفعالية الضوئية للمحلول ـ مشيرة بوضوح إلى تغير في تهايؤ جزيء الأنزيم ـ بشكل موازٍ لتناقص سرعة الحلمهة. ويعتقد أن زمرة الـ NH_3^+– من إيزو اللوسين–16 تنجذب بوساطة COO^-– من حمض الأسبارتيك–194، يساعد هذا التزاوج الأيوني على تثبيت السلسلة الأنزيمية بالشكل الملائم للعمل في التحفيز، للحفاظ على الهيستيدين–57 بالقرب من السيرين–195 مع

أشياء أخرى. وفي قيم الـ pH المرتفعة تتحول $-NH_3^+$ إلى $-NH_2$، وتغير السلسلة شكلها، فمع التغير الجاري في الشكل والتدوير الضوئي يفقد الأنزيم قدرته التحفيزية.

بعد ذلك، نأتي للسؤال التالي: ما هو دور الهيستيدين-57؟ نحن نعرف مثالاً عن التحفيز العام حمض ـ أساس، فالتحفيز لا يجري تماماً بوساطة أيونات الهيدروكسيد وأيونات الأوكسونيوم، وإنما بوساطة كافة الأسس والحموض المرافقة الموجودة في الوسط، إذ يسهم كل منها بحسب تركيزه وشدته كحمض أو كأساس.

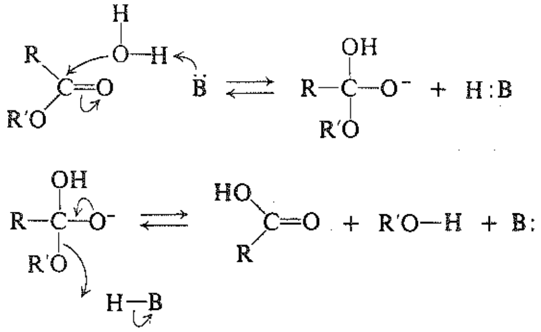
دعنا ندرس هذا المفهوم أولاً في مثال بسيط: حلمهة إستر محفزة بالإيميدازول، الأساس الحلقي اللامتجانس البسيط. نستنتج من التحفيز بأيونات الهيدروكسيد أن هذه الأيونات الشديدة النوكليوفيلية هي أشد تأثيراً من الماء في مهاجمة الكربون الأسيلي. يولّد الإيميدازول بعضاً من أيونات الهيدروكسيد بالتفاعل مع الماء، لكن هذه الأيونات تؤخذ الآن في الحسبان.

$$RCOOR' + H_2O \xrightarrow{\text{إيميدازول}} RCOOH + R'OH$$

نتحدث عن الحلمهة التي تتناسب مباشرة مع تركيز الأساس ذاته: الإيميدازول. فما هو الذي يبدو أنه مشمول في مثل هذه التفاعلات؟ إنه شيء ما كالتالي: في الخطوة (1) يضاف الماء إلى كربون الأسيل مع خسارة متزامنة للبروتون لمصلحة الأساس:

(1)

(2)



يجري هذا التفاعل بسرعة إنه في الواقع، النوكليوفيل المهاجم ليس هو الماء تماماً وإنما أيون هيدروكسيد أولي. وفي الخطوة (2) يجري انتقال البروتون من الأساس المبرتن متزامناً مع فقدان الزمرة الإيتوكسيلية، من جديد، التفاعل سريع هذه المرة، ليس بسبب كون الزمرة المغادرة أيون الإيتوكسيد الأساس القوي، وإنما جزيئاً كحولياً أولياً.

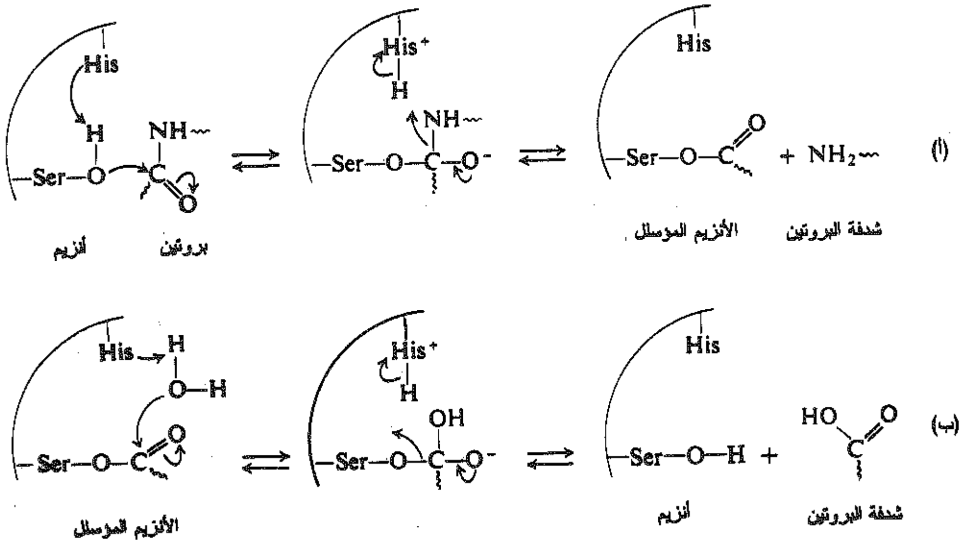
إن تفاعلات مثل (1) و (2) لا تتطلب تصادماً ثلاثياً غير محتمل بين الجزيئات المتفاعلة. بالمقابل، هناك ارتباط هيدروجيني سابق بين الأساس والماء أو بين الأساس المبرتن والإستر، فهذه الجزيئات المضاعفة التي تتصادم مع الكاشف الثالث وتخضع للتفاعل، بتجاذب ثنائي القطب ـ ثنائي القطب، تغير الارتباط الهيدروجيني إلى رابطة تشاركية.

يصف الشكل 9.36 فعل الكيموتربسين في زمرة الإيميدازول من الهيستيدين-57 الذي يلعب دور الأساس العام ذاته كالذي وصف منذ لحظات ومع الإيميدازول المبرتن الذي يعمل بالضرورة بمثابة حمض عام. هنا يوجد تحفيز حمض ـ أساس عام لكلا التفاعلين المشمولين: أولاً في تشكيل أسيل الأنزيم، وثانياً في حلمهته.

إن الكيموتربسين ليس كباقي الأنزيمات انتقائياً جداً في تأثيره، فهو يحلمه البروتينات والببتيدات والأميدات البسيطة

والإسترات بنفس الطريقة. ومع ذلك، هناك متطلب بنيوي واحد، هو وجود زمرة غير قطبية نسبياً في الجزء الأسيلي من الركيزة كالحلقة العطرية على نحو نموذجي. الآن، لنعد ثانيــة إلى الشكل 8.36، نجد أنه يوجد جيب في المركز التفاعلي للأنزيم؛ هذا الجيب مبطن بمتبادلات محبة للشحوم لاستقبال الزمرة غير القطبية من الركيزة وهو بذلك يثبت الجزيء في وضعية محددة من أجل الحلمهة. يعطي حجم هذا الجيب وطبيعة بطانته للأنزيم انتقائية، وهنا نجد بشكل حقيقي معنى قفل اميل فيشر الذي يجب أن تتطابق معه الركيزة المفتاح.

نرى هنا بوضوح السيموفوريا التي تعطي الأنزيمات قوتها التحفيزية، فالركيزة ترتبط مع موقع خاص بها في الأنزيم، حيث تتجمع الزمر الوظيفية الضرورية. هنا، نجد هيدروكسيل السيرين وإيميدازول الهيستيدين. وفي معظم الحالات، توجد زمر وظيفية أخرى أيضاً، في جزيئات العوامل التميمية ـ الكواشف، في الواقع ـ التي ترتبط بالأنزيم بالقرب من الموقع التفاعلي. إن هذه الزمر الوظيفية، في المعقد أنزيم ـ ركيزة، هي أجزاء من ذات الجزيء وفي تفاعلاتها تتوضح كافة المزايا التي أوردناها (الفقرة 1.29) لمثل هذه الزمر.



الشكل 9.36 : الآلية المقترحة لتشطر رابطة ببتيدية واحدة في البروتين والمحفزة بأنزيم الكيموتربسين. يعمل الهيستيدين والهيستيدين المبرتن بصورة عامة بمثابة أساس وحمض في تفاعلي الاستبدال النوكليوفيلي المتعاقبين: (أ) تشطر البروتين المترافق بتشكل أسيل الأنزيم وتحرير شظية واحدة من البروتين، (ب) حلمهة أسيل الأنزيم مع إعادة توليد الأنزيم وتحرير الشظية الأخرى من البروتين.

إنها هناك، في توازن في الموقع الصحيح تماماً للهجوم على الركيزة. فهي ليست بحاجة لانتظار اللحظة المواتية للتصادم الجزيئي. في المواقع، إن تركيز الكواشف مرتفع جداً. ويكون توجه الزمر المتفاعلة على نحو صحيح تماماً. ولا توجد هناك جزيئات مذيب ملتصقة يطلب تجريدها حالما يجري التفاعل.

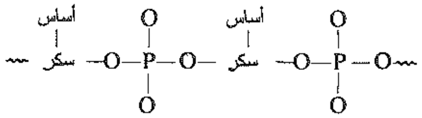
وفي تلك المسألة يمكن أن تكون هناك عوامل أخرى، فقد اقترح مثلاً أن الجيب الذي يجري فيه التفاعل يلائم الحالة الانتقالية بشكل أفضل من ملاءمته الكواشف، لذلك فإن إزالة الإجهاد أو ازدياد تجاذبات فاندرفالس يوفر القوة المحركة.

19.36 البروتينات النووية والحموض النووية Nucleoproteins and nucleic acids

توجد **البروتينات النووية** في كل خلية حية، إنها مواد تتشكل من بروتينات متحدة مع بوليمرات من نوع آخر هي **الحموض النووية**. ولعل دراسة الحموض النووية هي الموضوع الأكثر إثارة من كل مواضيع الكيمياء لكون هذه المركبات هي المادة الوراثية. دعنا نتمعن بانتباه شديد في بنية الحموض النووية، ومن ثم، في الفقرة التالية، نرى كيف يمكن لهذه البنية أن تكون مرتبطة بدور هذه الحموض في الوراثة.

تشبه الحموض النووية البروتينات بشكل جوهري، على الرغم من اختلافها كيميائياً، إذ توجد سلسلة طويلة ـ العمود الفقري ـ هي ذاتها في كافة جزيئات الحموض النووية (فيما عدا الطول)، وترتبط بهذا العمود الفقري زمر متنوعة تميز بطبيعتها وتسلسلها خصوصية كل حمض نووي مفرد.

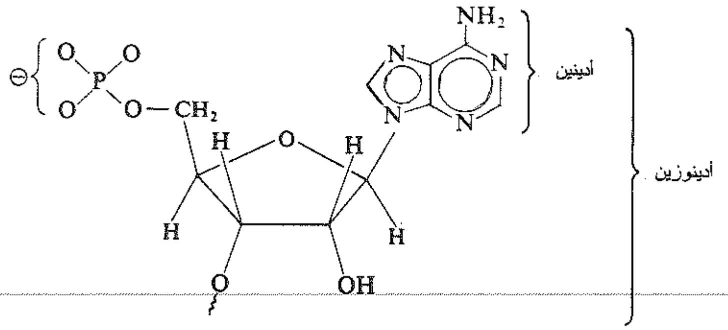
ففي حين تعد سلسلة متعدد الأميد (سلسلة متعدد البتيد) هي بمثابة العمود الفقري لجزيء البروتين نجد سلسلة متعدد الإستر (التي تدعى سلسلة متعدد النوكليوتيد) هي العمود الفقري لجزيء الحمض النووي. يشتق الإستر من حمض الفسفوريك (الجزء الحمضي) وسكر (الجزء الكحولي).



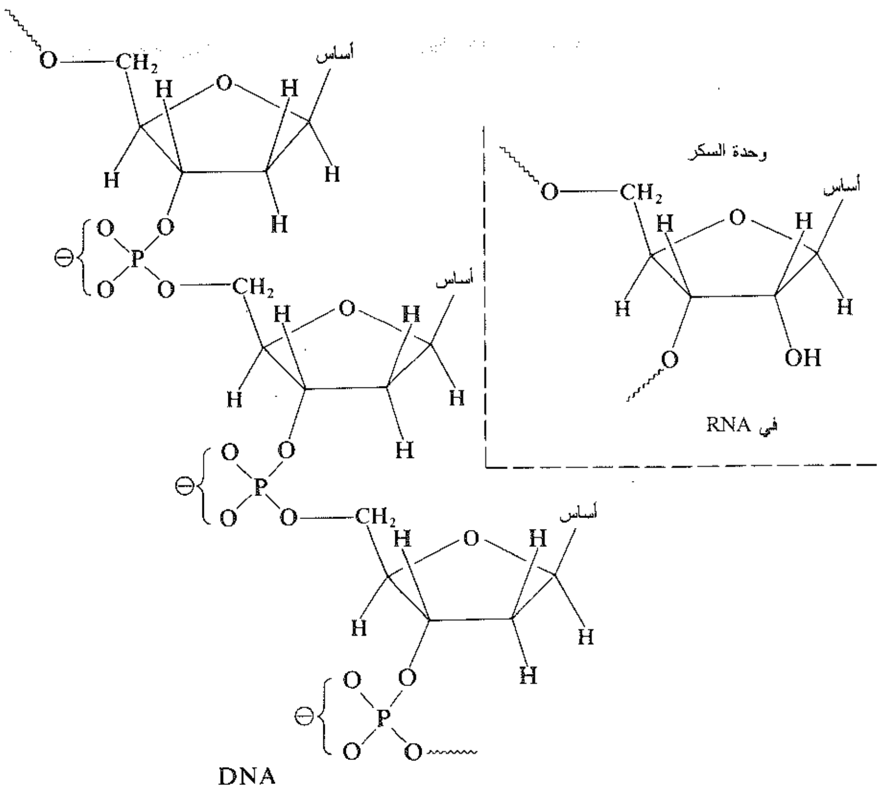
سلسلة متعدد النوكليوتيد

إن D-ريبوز هو السكر في مجموعة الحموض النووية المعروفة بالحموض النووية الريبية (RNA)، و 2-D-ريبوز منقوص الأكسجين هو السكر في المجموعة المعروفة بالحموض الريبية النووية منقوصة الأكسجين (DNA). (تشير العبارة منقوص الأكسجين ـ 2 ببساطة إلى النقص في زمرة OH- في الموضع ـ 2) تكون وحدات السكر في الشكل الفورانوزي ومتصلة مع الفسفات عبر الزمر الهيدروكسيلية على الذرات C-3 و C-5 (الشكل 11.36).

يرتبط واحد من الأسس الحلقية غير المتجانسة مع C-1 من كل سكر عبر الارتباط β-. تدعى الوحدة أساس ـ سكر **نوكليوزيداً**، وتدعى الوحدة أساس ـ سكر ـ حمض الفسفوريك **نوكليوتيداً**. نعرض في الشكل 10.36 مثالاً عن النوكليوتيد.



الشكل 10.36 : نوكليوتيد: وحدة حمض الأدينيليك من RNA. يكون هنا، النوكليوزيد هو أدينوزين، ويكون الأساس الحلقي غير المتجانس هو الأدينين.



الشكل 11.36 : الحمض النووي الريبي منقوص الأوكسجين (DNA) **والحمض النووي الريبي** (RNA).

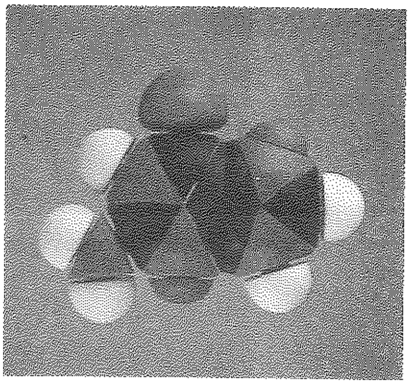
توجد أربعة أسس رئيسة في الـ DNA هي: الأدينين (A)، والغوانين (G)، اللذان يحتويان على منظومة الحلقة البورينية، والسيتوزين (C)، والتيمين (T)، اللذان يحتويان على منظومة الحلقة البيريميدينية. يحتوي الـ RNA على أدينين، وغوانين، وسيتوزين، وأوراسيل (U) (انظر الشكل 12.36).

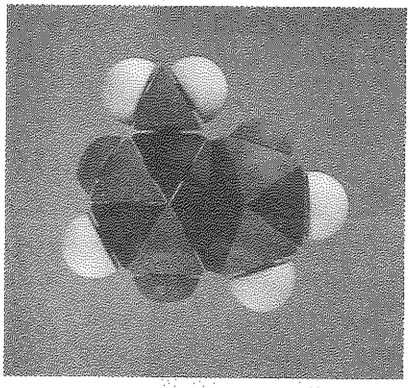
تختلف نسب هذه الأسس وكذلك التسلسل الذي به يلي كل واحد منها الآخر على طول سلسلة متعدد النوكليوتيد من نوع لآخر من الحموض النووية. تسير دراسة هذه البنية الأولية في ذات المسار العام الذي تسير فيه البروتينات، أي عن طريق تدرك ومطابقة الشظايا يجعل الطول الضخم لجزيء الـ DNA هذا العمل مرعباً؛ فقد توقع في العام 1968 أن تعيين تسلسل الأسس حتى في الجزيئات القصيرة من الـ DNA يمكن أن يكون صعباً للغاية قبل القرن 21. لكن، وبعد مضي تسع سنوات فقط، أي في العام 1977، نشر سانغر التسلسل الكامل لجزيء الـ DNA العائد لملتهم الجراثيم ϕX174 bacteriophage، الفيروس الذي يصيب الـ E. coli. يلتف جزيء الـ DNA هذا مشكلاً حلقة ضخمة مؤلفة من 5386 من الباقيات النوكليوتيدية! (في العام 1980، استلم سانغر مرة أخرى جائزة نوبل عن عمله هذا).

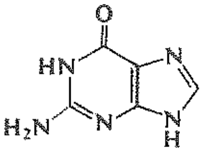
الآن، ما هي البنية الثانوية للحموض الأمينية؟ ففي خريف عام 1951، ابتدأ واطسون (في الوقت الحاضر في مختبر Cold Spring Harbor) وكريك (في الوقت الحاضر في جامعة كامبردج) العمل سوية على بنية الـ DNA.

وقد قاربا المسألة على طول المسار الذي خطه باولينغ في دراسته للبروتينات (الفقرة 16.36). واستنبطا البنية القادرة على تفسير الدليل الكيميائي وشواهد أشعة X، وفي ذات الوقت البنية التي يجب أن تكون متوافقة مع كافة السمات البنيوية للوحدات المتضمنة: الحجم والشكل الجزيئي، وزوايا الارتباط، وأطوال الروابط، والتشكيلات

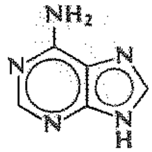
والتهايؤات. لقد كان الجانب الأكثر إرباكاً من الدليل الكيميائي ـ وبالطبع، كان هو المفتاح الأثمن ـ هو أنه على الرغم من اختلاف النسب العائدة للأسس من جزيء DNA لآخر، إلا أنه كان دائماً A=T و G=C.



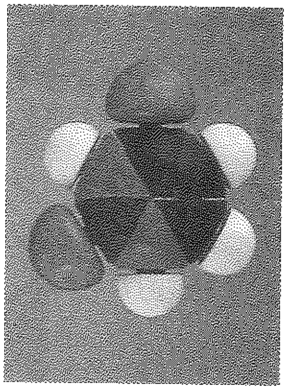


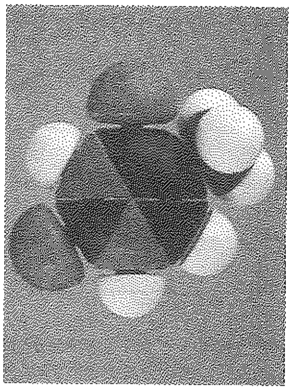


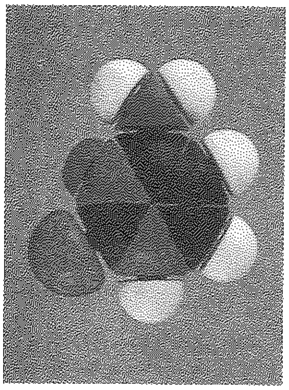
غوانين

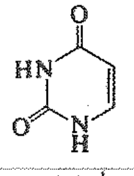


أدينين

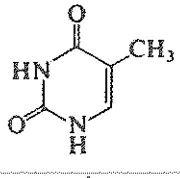




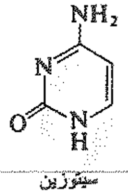




أوراسيل

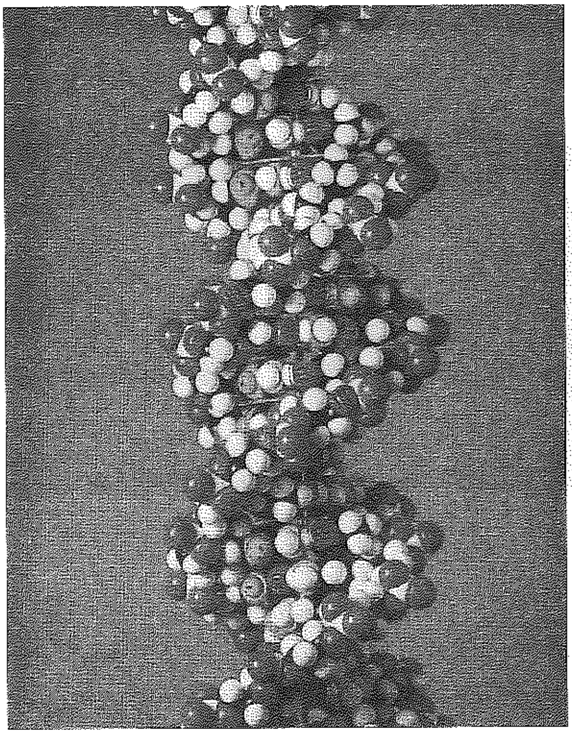


ثيمين



سيتوزين

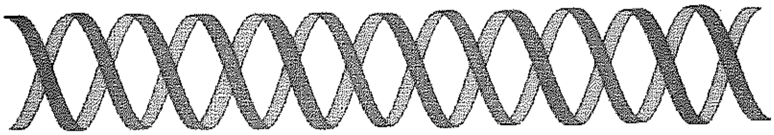
الشكل 12.36 : الأسس الحلقية اللامتجانسة للـ DNA و الـ RNA. يرتبط كل أساس بالسكر عبر NH– السفلية في كل صيغة، أي يحل الـ C-1 محل الـ H– في السكر.



الشكل 13.36 : اللولب المضاعف للـ DNA، ويبدو أنه مكون من دورين.

لقد جمع واطسون وكريك بعملهما على النماذج الجزيئية، بنية تكون فيها كافة وحدات البناء متطابقة بعضها مع بعض دون ازدحام أو تراصّ، وبحيث - وهذا في غاية الأهمية - يوفر الاستقرار الأعظمي بوساطة الروابط الهيدروجينية، ليس فقط عن طريق عدد كثير من الروابط الهيدروجينية، ولكن بروابط هيدروجينية من النوع الذي بيّن باولينغ أنه الأقوى. وتكون تلك الروابط ذات توضع خطي N---H---N أو N---H---O. أعلن واطسون وكريك في نيسان 1953 عن البنية التي توصلا إليها، والمعروفة حالياً باسم **اللولب المضاعف**. وحصلا في العام 1962 على جائزة نوبل. يبين الشكل 13.36 نموذجاً لجزء بالغ في الصغر من اللولب المضاعف، ونعرض على الصفحة الأولى من هذا الفصل صورة معدة حاسوبياً للـ DNA، كما تظهر عند النظر وفق محور اللولب المضاعف.

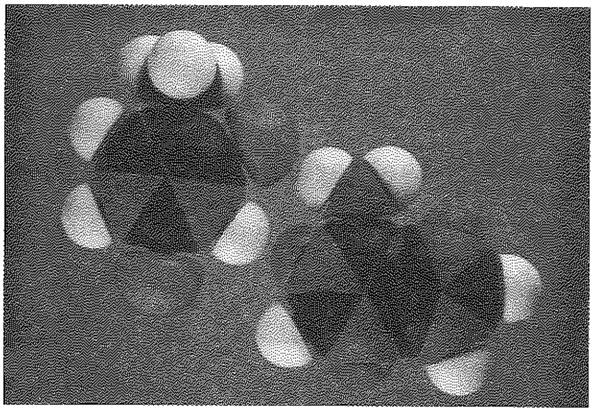
يتألف الـ DNA من سلسلتين من متعدد النوكليوتيد ملتفتين بعضهما حول بعض ومشكلتين لولباً مضاعفاً قطره 20 Å (مبيناً بصورة تخطيطية في الشكل 14.36).



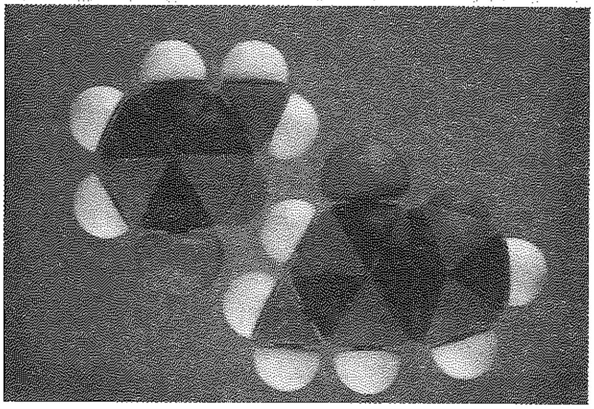
الشكل 14.36 : تمثيل تخطيطي لبنية اللولب المضاعف المقترحة للـ DNA. يلتف كل من اللولبين في الاتجاه اليمين بينما يلتف رأساهما في اتجاهين متعاكسين، تضم كل دورة عشرة باقيات. يوجد ارتباط هيدروجيني بين اللولبين.

يلتف كل لولب بالاتجاه اليمين وتضم الدورة الواحدة الكاملة عشر وحدات نوكليوتيدية، وهي تتكرر كل 34 Å من طول المحور. ويكون رأس كل سلسلة من السلسلتين في الاتجاه المعاكس للآخر؛ أي تتوجه وحدات الريبوز منقوص الأكسجين في الاتجاه المعاكس لاتجاه وحدات الآخر، لذا يكون التسلسل وفق C–3 و C–5 في إحدى السلسلتين ووفق C–5 و C–3 في السلسلة الأخرى.

تتماسك السلاسل مع بعضها عند فواصل بالروابط الهيدروجينية. إنها روابط هيدروجينية خطية (مؤلفة من خطوط) بين الأدينين والتيمين وبين الغوانين والسيتوزين. ويكون بدقة وبساطة T=A و C=G لأن A مرتبطة دوماً بـ T، و G مرتبطة دوماً بـ C. بينما لا يسمح الارتباط الهيدروجيني بين أزواج أخرى من الأسس بالانطباق في البنية اللولبية المضاعفة.



(أ)



(ب)

الشكل 15.36 : الارتباط الهيدروجيني في أسس الـ DNA. (أ) أدينين ـ تيمين، (ب) غوانين ـ سيتوزين. تتطابق الأسس مع بعضها تماماً من أجل تشكيل رابطتين هيدروجينيتين بين الأدينين والتيمين، وثلاث روابط هيدروجينية بين الغوانين والسيتوزين. (يبدو هنا أن مانح الرابطة الهيدروجينية الآخر يمكن أن يكون نقطة الارتباط مع الريبوز منقوص الأكسجين).

إذا فالضفيرتان غير متماثلتين وإنما متتامتان، فمقابل كل A من سلسلة ما هناك T على السلسلة الأخرى، ومقابل كل G هناك C (انظر الشكل 15.36).

ومرة ثانية تكون البنية الثانوية للوالب الـ RNA تتضمن وعلى نحو وثيق دائماً لوالب الضفيرة المفردة. تختلف هذه الجزيئات بمقدار كبير في الحجم، فبعضها ضخم جداً مثل جزيئات الـ DNA، والبعض الآخر صغير جداً ويحتوي على أقل من مائة باقية.

لقد درسنا حتى الآن فقط البنية الثانوية للحموض النووية. ويبحث على المستوى الثالثي ـ وما فوق ـ في الأسلوب الذي تكون فيه هذه الجزيئات مرتبطة مع البروتينات، وكيف تكون هذه البروتينات النووية ملتفة ومنطوية لتشكل الصبغي. وكيف يمكن مثلاً لأربعة أمتار من الـ DNA أن تكون متضمنة داخل خلية مفردة طولها فقط جزآن من عشرة آلاف من المتر!

لكن وسط كل ذلك يقع اللولب المضاعف، الذي يتوافق ليس فقط مع كافة المقاييس التي أرساها واطسون وكريك، وأنما أيضاً مع البساطة والجمالية التي لم تكون متوقعة. في تفسير مقدرة الـ DNA على لعب دور مزدوج، فهو مستودع آمن للمعلومة الوراثية، وهو أيضاً الموجه في اصطناع البروتين.

20.36 الكيمياء والوراثة. الشيفرة الوراثية Chemistry and heredity. The genetic code

كيف تكون بنية الحموض النووية متعلقة تماماً بوظيفتها في انتقال الصفات الوراثية؟ تضبط الحموض النووية الوراثة على المستوى الجزيئي. إذ يعد اللولب المضاعف للـ DNA بمثابة المستودع الآمن للمعلومة الوراثية في الكائن الحي، حيث تختزن المعلومة على شكل تسلسل للأسس على طول سلسلة متعدد النوكليوتيد. إنها رسالة «مكتوبة» بلغة ذات أربعة أحرف فقط هي A و G و T و C (أدينين، غوانين، تيمين، وسيتوزين، على التوالي).

يجب على الـ DNA أن يصون هذه المعلومة ويستعملها, وهو يؤدي ذلك بوساطة ميزتين: (أ) تستطيع جزيئات الـ DNA أن تضاعف ذاتها، أي تستطيع أن تقوم باصطناع جزيئات أخرى من الـ DNA مماثلة للنسخة الأصلية، تدعى هذه العملية **بالتناسخ replication**. **(ب) تستطيع جزيئات الـ** DNA ضبط اصطناع البروتينات التي هي مميزة لكل نوع من الكائنات الحية بأسلوب دقيق وانتقائي.

(كل ذلك شأن قابل للتبادل، منظومة محبوكة بإحكام للأخذ والعطاء. تتطلب كل نشاط للـ DNA تحفيزاً بوساطة أنزيم: على سبيل المثال، يحتاج التناسخ لأنزيم الـ DNA بوليميراز، علاوة على ذلك فإن كافة هذه الأنزيمات هي بروتينات، وهي توجد فقط لأنه كانت قد صُنِعَت في الأصل ـ بتحفيز أنزيمي ـ بتوجيه من الـ DNA).

أولاً، هناك مسألة التناسخ. يضبط تعاقب الأسس في سلسلة واحدة من اللولب المضاعف التعاقب في السلسلة الأخرى. تتطابق السلسلتان مع بعضهما كما قال كريك، مثل اليد والقفاز. تنفصل السلسلتان ويتشكل على مقربة من اليد قفاز جديد، وتتشكل بداخل القفاز يد جديدة. هكذا ينحفظ النمط كي يجري تسليمه للجيل التالي.

ثانياً، هناك قضية توجيه اصطناع البروتينات. إذ يقود التعاقب الخاص للأسس على طول سلسلة متعدد النوكليوتيد إلى تعاقب خاص لباقيات الحموض الأمينية على طول سلسلة متعدد الببتيد. يشبه البروتين جملة طويلة كُتبت بلغة من 20 حرفاً: إنها باقيات الحموض الأمينية الـ 20 المختلفة. لكن الرسائل الوراثية تكتب بلغة مؤلفة من أربعة أحرف فقط، فهي مكتوبة بشيفرة، ترمز كل كلمة فيها لحمض أميني خاص.

لقد فكت الشيفرة الوراثية، ولكن ذلك ليس إلا البداية، فالبحث الآن يهدف إلى تقصي خطوط الاتصالات وأشياء

أخرى كثيرة. تسلك الـ DNA سلوك مرصاف (قالب) template تتشكل عليه جزيئات الـ RNA في عملية تدعى **بالانتساخ transcription**. ينفك اللولب المضاعف للـ DNA جزئياً، وتتشكل سلسلة من الـ RNA حول إحدى الضفيرتين المتباعدتين، تشبه هذه العملية تناسخ replication الـ DNA، فيما عدا أن هذه السلسلة الجديدة المتشكلة تحتوي على الريبوز عوضاً عن الريبوز المنقوص الأكسجين وتقابل قطعة من سلسلة الـ DNA فقط. يختلف تعاقب الأسس على طول سلسلة الـ RNA عن ذلك الملاحظ على طول الـ DNA القالب، لكنها تحدد بما يلي: يظهر مقابل كل أدينين من الـ DNA، أوراسيل على الـ RNA، ومقابل الغوانين السيتوزين، ومقابل التيمين الأدينين، ومقابل السيتوزين الغوانين. أي تصبح القطعة AATCAGTT من الـ DNA على الشكل UUAGUCAA في الـ RNA.

يحمل أحد أنواع الـ RNA ـ الذي يدعى بشكل ملائم **RNA المرسال messenger** ـ الرسالة إلى الجسيم الريبي، حيث يجري اصطناع البروتين فعلياً. يستدعي الـ RNA المرسال لدى الجسيم الريبي سلسلة من جزيئات الـ RNA الناقل، التي تحمل كل منها حمضاً أمينياً خاصاً. ويعتمد الترتيب الذي تستدعى به جزيئات الـ RNA الناقلة ــ أي التعاقب الذي تبنى وفقه الحموض الأمينية في السلسلة البروتينية ــ على تعاقب الأسس على طول سلسلة الـ RNA المرسال. هكذا تمثل GAU شيفرة لحمض الاسباراتيك، و UUU للفنيل ألانين، و GUG للفالين. إذ يوجد 64 كلمة شيفرة ثلاثية الأحرف (روامز codons) ويوجد فقط 20 حمضاً أمينياً، لذلك تستطيع أكثر من رامزة واحدة أن تستدعي الحمض الأميني ذاته، تمثل CUU و CUC اللوسين، وتمثل GAA و GAG حمض الغلوتاميك.

قد يُحدِث اختلاف في أساس واحد في جزيء الـ DNA أو خطأ واحد في «قراءة» الشيفرة، تغيراً في سلسلة الحموض الأمينية. فالخلل الطفيف في جزيء الهيموغلوبين الذي يؤدي إلى فقر الدم المنجلي (فقرة 14.63) ربما يُنسَب إلى مورثة مفردة ـ شظية من سلسلة الـ DNA ـ حيث ربما تظهر الرامزة CAC عوضاً عن الرامزة CTC. وهناك دليل على أن بعضاً من المضادات الحيوية تسبب تعديلاً في الجسيم الريبي، يؤدي إلى خطأ في قراءة الشيفرة، وبالتالي تنتج بروتينات معطوبة تسبب وفاة الكائن الحي.

عندما تتبدل طبيعة الأساس بتفاعل كيميائي ـ أكسدة مثلاً، أو ألكلة ـ يتغير حجمه، وكذلك مقدرته على الارتباط الهيدروجيني، ويتعطل تزاوج الأسس بين الضفائر. يمكن لهذا التخريب أن يؤدي إلى الطفرات ــ أي تغير في تعاقب الأسس ـ ويزداد، مع الطفرات، احتمال نشوء الخلايا السرطانية. بهذا الأسلوب تقوم المركبات المسرطنة بتأثيراتها، ويقوم الكثير منها بذلك الدور بوساطة تفاعلات معروفة مثل الاستبدال النوكليوفيلي، عن طريق هجوم النتروجين الأساسي التابع لأحد الحلقات البورينية أو البيريميدينية على الركيزة الالكتروفيلية، إيبوكسيد على سبيل المثال أو هاليد الألكيل.

وهكذا تعين بنية جزيئات الحمض النووي بنية الجزيئات البروتينية. وتعين بنية الجزيئات البروتينية كما رأينا الطريقة التي بوساطتها تضبط العمليات الحية. وتصبح البيولوجيا بشكل متزايد مسألة تتعلق بحجوم وأشكال الجزيئات.

ولكي تؤدي هذه الجزيئات الأعمال المطلوبة منها ـ الأعمال التي تكلمنا عنها في هذا الفصل ــ يجب أن تكون جزيئات ضخمة. إذ لا تستطيع سوى الجزيئات الضخمة فقط توفير تشكيلة متنوعة غير محدودة من الأشكال التي تحتاجها لتنفيذ عدد ضخم متنوع من الفعاليات التي تكوّن الحياة. ويستطيع الكربون فقط من بين العناصر كافة تكوين هيكل مثل هذه الجزيئات الضخمة. وهكذا لا بد أن تكون الجزيئات الحيوية حتماً جزيئات عضوية، وتكون كيمياء الحياة هي كيمياء عضوية.

مســائــل

1. اكتب باختصار كافة الخطوات المتضمنة في اصطناع الفنيل ألانين من التولوين وأي مـن الكواشـف الأليفاتيـة وغـير العضوية بوساطة الطرائق التالية:

(أ) تحلل مباشر بالأمونيا — (د) طريقة إستر فتاليميد مالونيك

(ب) اصطناع غابرئيل — (هـ) اصطناع ستريكر Strecker

(جـ) اصطناع إستر المالونيك — (و) الأمينة الإرجاعية

2. (أ) أعطِ بنى كافة المركبات المتوسطة في الاصطناع التالي للبرولين:

إستر بروم المالونيك + فتاليميد البوتاسيوم $\longrightarrow$ A

$A + Br(CH_2)_3Br \xrightarrow{NaOC_2H_5} B(C_{18}H_{20}O_6NBr)$

B + أسيتات البوتاسيوم $\longrightarrow C(C_{20}H_{23}O_8N)$

C + NaOH، تسخين، H^+ ثم، تسخين $\longrightarrow D(C_5H_{11}O_3N)$

$D + HCl \longrightarrow [E(C_5H_{10}O_2NCl)] \longrightarrow$ برولين

(ب) اكتب ترسيمة مختصرة محتملة لاصطناع الليزين بطريقة إستر فتاليميد مالونيك.

3. استعن بسلوك هيدروكسي الحموض (الفقرة 15.20) بوصفها نموذجاً، وتوقع بنـى المنتجـات التي يحصـل عليهـا عندما تسخن الحموض الأمينية التالية:

(أ) الحمض α–أمينو، غليسين $\longrightarrow C_4H_6O_2N_2$ (ثنائي كيتو بيبرازين)

(ب) الحمض β–أمينو، $CH_3CH(NH_2)CH_2COOH \longrightarrow C_4H_6O_2$

(جـ) الحمض γ–أمينو، $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2COOH \longrightarrow C_5H_9OH$ (لاكتام)

(د) الحمض δ–أمينو، $H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2COOH \longrightarrow C_5H_9ON$ (لاكتام)

4. يصادف البيتائِن $C_5H_{11}O_2N$ Betaine، في مولاس الشمندر السكري. وهو صلب، يذوب في الماء وينصهر متفككاً عنـد الدرجـة 300°س. وهـو لا يتـأثر بالأسـاس إنمـا يتفـاعل مـع حمـض الهيدروكلوريـك مشـكلاً منتجـاً بلوريـاً، $C_5H_{12}O_2NCl$. ويمكن اصطناعه بأحد المسارين: معالجة الغليسين بيوديد المتيـل أو بمعالجـة حمـض كلوروأسيتيك بثلاثي متيل أمين.

ارسم بنية البيتائن التي تفسر خواصه.

5. كيف يمكن توسيع الاصطناع المبين في آخر الفقرة 10.36 (اصطناع غليسيل ألانين) ليشمل الببتيد الثلاثـي غليسـيل ألانيل فنيل ألانين (Gly-Ala-Phe)؟ (ب) أوضح كافة الخطوات المستخدمة في هذه الطريقة لتحضـير الآلانيـل غليسين (Ala-Gly).

6. تؤدي إضافة الإيتانول أو مذيبات عضوية أخرى «للمحلول» المائي لبروتين كروي إلى مسخه. تميل مثل هذه المعالجة أيضاً لتحطيم مذيلات، ولِنَقْل الصابون (الفقرة 4.33)، ما هي العملية الأساسية المؤثرة في كلا الحالتين؟

7. يمكن حماية الزمرة الأمينية بالأسيلة بوساطة أنهيدريد فتاليك لتشكيل الفتاليميد المستبدل في N–. كما يمكن إزالة زمرة الحماية بالمعالجة مع الهيدرازين، $H_2N–NH_2$، دون تخريب أي ارتباط ببتيدي. اكتب المعادلات التي تبين كيف أن باستطاعة هذه العملية (التي استخدمها جون شيهان من معهد ماساشوستس التقني) أن تُطبق لاصطناع غليسيل ألانين (Gly-Ala) وألانيل غليسين (Ala-Gly).

8. أعطى التحليل العنصري للسيتاكروم cytochrome C، وهو الأنزيم المتضمن في عمليات الأكسدة والإرجاع 0.43% Fe و 1.48% S. ما هو الوزن الجزيئي الأصغري لهذا الأنزيم؟ ما هو العدد الأصغري لذرات الحديد في الجزيء الواحد؟ ولذرات الكبريت؟

9. β–لاكتوغلوبولين هو بروتين يستخلص من مصل الجبن، يعادل وزنه الجزيئي نحو 42020 ± 105. ينطلق لدى حلمهة عينة منه كتلتها 100 ملغ بالحمض ثم بجعل الوسط قلوياً، 1.31 ملغ من الأمونيا. (أ) من أين أتت الأمونيا؟ وعلى وجه التقريب، كم من هذه الزمرة يوجد في البروتين؟

استهلكت الحلمهة الكاملة لعينة كتلتها 100 ملغ بروتين نحو 17 ملغ من الماء. (ب) كم هو عدد الروابط الأميدية التي شُطِرَت في الجزيء الواحد؟

(جـ) اجمع النتائج من (أ) و (ب) آخذاً بالحسبان الحقيقة التي تشير إلى وجود أربع زمر حدية N– (أربع سلاسل ببتيدية في الجزيء الواحد)، كم هو عدد باقيات الحموض الأمينية الموجودة في البروتين؟

10. لقد استنبطت البنية الكاملة للغراميسيدين S، gramicidin S، وهو متعدد ببتيد يتمتع بخواص المضادات الحيوية، كما يلي:

(أ) أعطى تحليل منتجات الحلمهة الصيغة التجريبية التالية Val، Pro، Phe، Orn، Leu. (حيث الأورنيثين ornithine، هو حمض أميني نادر صيغته كما يلي: $^{+}H_3NCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COO^{-}$). وما يثير الانتباه هنا هو أن للفنيل آلانين التشكيل D– الاستثنائي.

أعطى قياس الوزن الجزيئي قيمة تقريبية تساوي 1300. بناء على ذلك، ما هي الصيغة الجزيئية للغراميسيدين S؟

(ب) كانت نتيجة تحليل الباقية الحدية C– سلبية: في حين لدى تحليل الباقية الحدية N– باستخدام DNFB نتج فقط $DNP–NHCH_2CH_2CH_2CH(NH_3^{+})COO^{-}$. ما هي السمات البنيوية التي يجب أن تتميز بها هذه السلسلة الببتيدية؟

(جـ) أعطت الحلمهة الجزئية للغراميسيدين S ثنائيات وثلاثيات الببتيد التالية:

Leu-Phe	Phe-Pro	Phe-Pro-Val	Val-Orn-Leu
Orn-Leu	Val-Orn	Pro-Val-Orn	

ما هي بنية الغراميسيدين S؟

11. عيّن سانغر بنية الأنسولين البقري (انظر الفقرة 9.36) اعتماداً على المعلومات التالية: تحقق بذاتك من تعاقب باقيات الحموض الأمينية في البروتين.

يبدو أن للأنسولين البقري كتلة جزيئية تقارب 6000، وتتألف من سلسلتين من متعدد الببتيد مرتبطتين بجسور ثنائية السلفيد من باقيات السيستين. يمكن للسلسلتين أن تنفصلا عن بعضهما بالأكسدة، التي تغير أي Cys-Cys أو باقيات Cys إلى حموض سلفونيك ($CysSO_3H$).

تتألف إحدى السلاسل، A، من 21 باقية حمض أميني، والسلسلة حمضية ولها الصيغة التجريبية التالية:

$$GlyAlaVal_2Leu_2IleCys_4Asp_2Glu_4Ser_2Tyr_2$$

وتتألف سلسلة أخرى، B، من 30 باقية حمض أميني، وهي أساسية ولها الصيغة التجريبية التالية:

$$Gly_3Ala_2Val_3Leu_4ProPhe_3Cys_2ArgHis_2LysAspGlu_3SerThrTyr_2$$

(تملك السلسلة A أربع سلاسل جانبية ذات زمر أميدية بسيطة، وتملك السلسلة B سلسلتين ولكن سنتجاهل ذلك في الوقت الراهن).

تؤدي معالجة السلسلة B بـ 2،4-ثنائي نتروفلورو البنزين (DNFB) المتبوعة بالحلمهة إلى الحصول على DNP-Phe و DNP-Phe-Val، تفقد السلسلة B الآلانين (Ala) عندما تعالج بأنزيم كربوكسي ببتيداز.

ينتج عن الحلمهة الحمضية للسلسلة B الببتيدات الثلاثية التالية:

Glu-His-Leu	Leu-Val-Cys	Tyr-Leu-Val
Gly-Glu-Arg	Leu-Val-Glu	Val-Asp-Glu
His-Leu-Cys	Phe-Val-Asp	Val-Cys-Gly
Leu-Cys-Gly	Pro-Lys-Ala	Val-Glu-Ala
	Ser-His-Leu	

لقد عُزلت الكثير من الببتيدات الثنائية وجرت مطابقتها، كان اثنان منها على درجة من الأهمية، الأول Arg-Gly والآخر Thr-Pro.

(أ) أنشئ السلسلة B بالقدر الذي تسمح به المعطيات في هذه المرحلة.

وقد وجد بين الكثير من الببتيدات الرباعية والببتيدات الخماسية للسلسلة B ما يلي:

His-Leu-Val-Glu	Tyr-Leu-Val-Cys
Ser-His-Leu-Val	Phe-Val-Asp-Glu-His

(ب) كم مزيداً من السلاسل باستطاعتك أن تنشئ من جديد الآن؟ وما هي باقيات الحموض الأمينية التي ما زالت مفقودة؟

تعطي الحلمهة الأنزيمية للسلسلة B القطع النهائية الضرورية:

Val-Glu-Ala-Leu	His-Leu-Cys-Gly-Ser-His-Leu
Tyr-Thr-Pro-Lys-Ala	Tyr-Leu-Val-Cys-Gly-Glu-Arg-Gly-Phe-Phe

(جـ) ما هو التعاقب الكامل في السلسلة B لأنسولين البقر؟

أدت معالجة السلسلة A بـ DNFB ثم الحلمهة إلى الحصول على DNP-Gly، وتبين أن الزمرة الحدية -C هي حمض

الأسبارتيك (Asp).

أعطت الحلمهة الحمضية للسلسلة A الببتيدات الثلاثية التالية:

Cys-Cys-Ala	Glu-Leu-Glu
Glu-Asp-Tyr	Leu-Tyr-Glu
Glu-Cys-Cys	Ser-Leu-Tyr
Glu-Glu-Cys	Ser-Val-Cys

ومن بين الببتيدات الأخرى التي عُزلت من الحلمهة الحمضية للسلسلة A كانت السلاسل التالية:

Cys-Asp Tyr-Cys Gly-Ile-Val-Glu-Glu

(د) أنشئ من السلسلة A المقدار الذي تسمح به المعطيات. هل هناك أي من باقيات الحموض الأمينية مفقودة؟

وحتى هذه النقطة من الممكن بلوغ تعاقبات أربعة أجزاء من السلسلة A، إنما الذي ما يزال غير مؤكد هو أن أياً من الشظيتين المركزيتين Ser-Val-Cys أو Ser-Leu-Tyr، إلخ... تأتي أولاً. لقد حُسم ذلك الأمر بتهضيم السلسلة A بوساطة الببسين. الأمر الذي أعطى ببتيداً غير محتوٍ على حمض الأسبارتيك (Asp) أو على التيروزين (Tyr). وأعطت حلمهة هذا الببتيد Ser-Val-Cys و Ser-Leu.

(هـ) الآن، ما هي البنية الكاملة للسلسلة A من أنسولين البقر؟

تكون وحدات السيستئين (Cys) في الأنسولين متورطة في الارتباطات الثنائية السلفيد (Cys-Cys) في السيستين. إذ تكون الباقية 7 من السلسلة A (مرقمة من الباقية الحدية –N) مرتبطة بالباقية 7 من السلسلة B، والباقية 20 من السلسلة A مرتبطة بالباقية 19 من السلسلة B، وهناك ارتباط بين الباقيتين 6 و 11 من السلسلة A.

توجد على الباقيات 5 و 15 و 18 و 21 من السلسلة A، وعلى الباقيتين 3 و 4 من السلسلة B زمر أميدية.

(و) ارسم بنية جزيء الأنسولين الكاملة (ملاحظة: تكون العقدة ثنائية السلفيد في السلسلة A ببتيداً خماسياً حلقياً مؤلفاً من 20 ذرة، من ذات الحجم كما في الأكسيتوسين Oxytocin).

وجد عند تحليل الزمرة الحدية –N للسلسلة B من الأنسولين، مقادير متساوية من مشتقي DNP مختلفين لحموض أمينية مفردة أحدهما كان الـ DNP-Phe، فماذا يمكن أن يكون الآخر؟

(ز) ماذا يجب أن يحصل إذا كانت الباقية الحدية –N هي ذلك الحمض الأميني الثاني؟

12. عند حلمهة الـ RNA لم يلاحظ وجود علاقة بين مقادير الأسس الأربعة المتحررة بصورة مشابهة لتلك العلاقة القائمة بين الأسس الناتجة عن الـ DNA. ماذا توحي هذه الحقيقة بشأن بنية الـ RNA؟

13. في عملية الانتساخ عندما يكون الـ DNA غير ملتف جزئياً، تعمل إحدى الضفيرتين المنفصلتين فقط بصفة مرصاف لاصطناع الـ RNA. ما هي السيئة التي ستصادف هنا إذا عملت كلتا الضفيرتين عمل المرصاف؟

Recommended Readings

قـــراءات مقتـــرحـــة

General

عـامـة

Wheland, G. W. *Advanced Organic Chemistry,* 3rd ed.; Wiley: New York, 1960.
Hine, J. *Physical Organic Chemistry,* 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1962.
Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry,* 2nd ed.; Cornell University: Ithaca, 1969.
March, J. *Advanced Organic Chemistry,* 3rd ed.; McGraw-Hill: New York, 1985.
Hammett, L. P. *Physical Organic Chemistry,* 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1970.
Carey, F.; Sundberg, R. *Advanced Organic Chemistry.* 2nd ed.; Plenum: New York, 1983; 2 vols.
Gould, E. S. *Mechanism and Structure in Organic Chemistry;* Holt: New York, 1959.
Sykes, P. *A Guide to Mechanism in Organic Chemistry,* 5th ed.; Longman: New York, 1981.
Breslow, R. *Organic Reaction Mechanisms,* 2nd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1969.
Jones, R. A. Y. *Physical and Mechanistic Organic Chemistry,* 2nd ed.; Cambridge University: New York, 1984.
Bender, M. L. *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins;* Wiley: New York, 1971.
Carruthers, W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis,* 2nd ed.; Cambridge University: New York, 1978.
House, H. O. *Modern Synthetic Reactions,* 2nd ed.; W. A. Benjamin: Menlo Park, CA, 1972.
Advances in Physical Organic Chemistry; Gold, V.; Bethell, D., Eds.; Academic: New York; a series starting in 1963.
Progress in Physical Organic Chemistry; Taft, R. W., Ed.; Wiley: New York; a series starting in 1963.
Topics in Stereochemistry; Allinger, N. L.; Eliel, E. L., Eds.; Wiley: New York; a series starting in 1967.
The Chemistry of Functional Groups; Patai, S., Ed.; Wiley-Interscience: New York; a series starting in 1964.
Chemistry of Carbon Compounds; Rodd, E. H., Ed.; Elsevier: New York; a series starting in 1951, 2nd ed. starting in 1964, with supplements in 1974.
Comprehensive Organic Chemistry; Barton, D.; Ollis, W. D., Eds.; Pergamon: New York, 1979; 6 vols.

Organic Reactions; Wiley: New York; a series starting in 1942. Each chapter discusses one reaction ("The Clemmensen Reduction," "Periodic Acid Oxidation," etc.) with particular emphasis on its application to synthesis.
Note: Some of the above books will be referred to later by abbreviated names, e.g., *O. R.;* III-2 for *Organic Reactions;* Vol. III, Chapter 2.

البنية الجزيئية والقوى بين الجزيئات
Molecular Structure and Intermolecular Forces

Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.;* Chapters 1 and 3.
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapters I, II, and IV.
Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond,* 3rd ed.; Cornell University: Ithaca, 1960.
Benson, S. W. "Bond Energies"; *J. Chem. Educ.* **1965,** *42,* 502.
Wheland, G. W. *Resonance in Organic Chemistry;* Wiley: New York, 1955.
Coulson, C. A. "The Meaning of Resonance in Quantum Chemistry"; *Endeavour* **1947,** *6,* 42.
Dewar, M. J. S. *Hyperconjugation;* Ronald: New York, 1962.
Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. *The PMO Theory of Organic Chemistry;* Plenum: New York, 1975.
Verkade, P. E. "August Kekulé"; *Proc. Chem. Soc.* **1958,** 205.
Baker, W. "The Widening Outlook in Aromatic Chemistry"; *Chemistry in Britain* **1965,** *1,* 191, 250.
Breslow, R. "The Nature of Aromatic Molecules"; *Sci. American,* **1972,** August, p 28.
Fowles, G. W. A. "Lone Pair Electrons"; *J. Chem. Educ.* **1957,** *34,* 187.
Cartmell, E.; Fowles, G. W. A. *Valency and Molecular Structure,* 4th ed.; Butterworths: London, 1977.
Orchin, M.; Jaffé, H. H. *The Importance of Antibonding Orbitals;* Houghton-Mifflin: Boston, 1967.
Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry;* Academic: New York, 1970.
Vollmer, J. J.; Service, K. L. "Woodward-Hoffmann Rules: Electrocyclic Reactions"; *J. Chem. Educ.* **1968,** *45,* 214; "Woodward-Hoffmann Rules: Cycloaddition Reactions"; *J. Chem. Educ.* **1970,** *47,* 491.
Pearson, R. G. "Molecular Orbital Symmetry Rules"; *Chem. Eng. News* **1970,** Sept. 28, p 66.
Gilchrist, T. L.; Storr, R. C. *Organic Reactions and Orbital Symmetry,* 2nd ed.; Cambridge University: New York, 1979.
Fukui, K. *Theory of Orientation and Stereoselection;* Springer-Verlag: New York, 1975.
Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions;* Wiley: New York, 1976.

Isomerism and Stereochemistry — التماكب والكيمياء الفراغية

Eliel, E. L. *Stereochemistry of Carbon Compounds;* McGraw-Hill: New York, 1962.
Eliel, E. L. *Elements of Stereochemistry;* Wiley: New York, 1969.
Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.;* Chapters 2, 6–9.
Mislow, K. *Introduction to Stereochemistry;* W. A. Benjamin: New York, 1965.
Kagan, H. *Organic Stereochemistry;* Wiley: New York, 1979.
Eliel, E. L., et al. *Conformational Analysis;* Wiley-Interscience: New York, 1965.
Bassendale, A. *The Third Dimension in Organic Chemistry;* Wiley: New York, 1984.
Eliel, E. L. "Stereochemical Nonequivalence of Ligands and Faces"; *J. Chem. Educ.* **1980,** *57,* 52.
Cahn, R. S. "An Introduction to the Sequence Rule"; *J. Chem. Educ.* **1964,** *41,* 116.
Mowery, Jr., D. F. "The Cause of Optical Inactivity"; *J. Chem. Educ.* **1952,** *29,* 138.
Bijvoet, J. M. "Determination of the Absolute Configuration of Optical Antipodes"; *Endeavour* **1955,** *14,* 71.
Prelog, V. "Chirality in Chemistry (Nobel Lecture)"; *Science* **1976,** *193,* 17.
Mislow, K.; Raban, M. "Stereochemical Relationships of Groups in Molecules"; *Topics in Stereochem.* **1967,** *1,* 1.

Arigoni, D.; Eliel, E. L. "Chirality Due to the Presence of Hydrogen at Nonequivalent Positions"; *Topics in Stereochem.* **1969**, *4*, 127.
Klyne, W.; Buckingham, J. *Atlas of Stereochemistry*, 2nd ed.; Chapman and Hall: London, 1978.
Tollenaere, J. P., et al. *Atlas of the Three-Dimensional Structure of Drugs;* Elsevier: Amsterdam, 1979.
Loewus, F. A.; Westheimer, F. H.; Vennesland, B. "Enzymatic Syntheses of Enantiomorphs of Ethanol-1-*d*"; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5018.
Morrison, J. D.; Mosher, H. S. *Asymmetric Organic Reactions;* American Chemical Society: Washington, DC, 1976.
ApSimon, J. W.; Seguin, R. P. "Recent Advances in Asymmetric Synthesis"; *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2797.
Boyle, P. H. "Methods of Optical Resolution"; *Quart. Revs.* (London) **1971**, *25*, 323.
Applequist, J. "Optical Activity: Biot's Legacy"; *American Scientist* **1987**, *75*, 58.
March, J. *Adv. Org. Chem.;* pp 82–109, or Chapter 4.

Acids and Bases — الحموض والأسس

Lewis, G. N. "Acids and Bases"; *J. Franklin Inst.* **1938**, *226*, 293.
Seaborg, G. T. "Acids and Bases. The Research Style of G. N. Lewis"; *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 93.
Jensen, W. B. *The Lewis Acid–Base Concepts;* Wiley-Interscience: New York, 1979.
Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 5.
VanderWerf, C. A. *Acids, Bases, and the Chemistry of the Covalent Bond;* Reinhold: New York, 1961.
Bell, R. P. *The Proton in Chemistry*, 2nd ed.; Cornell University: Ithaca, 1973.
Bender, M. L. *Mech. Homog. Catal.;* Chapters 1–5.
Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapter 2, "Acids and Bases."
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 8.
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter XIV.
Jones, J. R. "Acidities of Carbon Acids"; *Quart. Revs.* (London) **1971**, *25*, 365.
Ho, T-L *Hard and Soft Acid and Base Principle in Organic Chemistry;* Academic: New York, 1977.
Olah, G. A., et al. *Superacids;* Wiley: New York, 1985.

Nomenclature — التسمية

Cahn, R. S.; Dermer, O. C. *Introduction to Chemical Nomenclature*, 5th ed.; Butterworths: Boston, 1979.
Orchin, M.; Kaplan, F.; Macomber, R. S.; Wilson, R. M.; Zimmer, H. *The Vocabulary of Organic Chemistry;* Wiley: New York, 1980.
IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry; Rigaudy, J.; Klesney, S. P., Eds.; Pergamon: New York, 1979.
Ring Systems Handbook; American Chemical Society: Washington, DC, 1984; with supplements.

Free Radicals — الجذور الحرة

Gomberg, M. "An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757.
Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 15.
Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapters 18–23.
Nonhebel, D. C.; Tedder, J. M.; Walton, J. C. *Radicals;* Cambridge University: Cambridge, 1979.
Pryor, W. A. *Free Radicals;* McGraw-Hill: New York, 1965.

Pryor, W. A. *Introduction to Free Radical Chemistry;* Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1965.
Huyser, E. S. *Free-Radical Chain Reactions;* Wiley: New York, 1970.
Walling, C. *Free Radicals in Solution;* Wiley: New York, 1957.
Symons, M. C. R. "The Identification of Organic Free Radicals by Electron Spin Resonance," *Adv. Phys. Org. Chem.* **1965,** *3,* 284.
Wertz, J. E.; Bohton, J. R. *ESR: Elementary Theory and Practical Application;* McGraw-Hill: New York, 1972.

Carbocations الكربوكاتيونات

Whitmore, F. C. "Alkylation and Related Processes of Modern Petroleum Practice"; *Chem. Eng. News* **1948,** *26,* 668.
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter VII.
Bethell, D.; Gold, V. *Carbonium Ions, An Introduction;* Academic: New York, 1967.
Brown, H. C. *The Nonclassical Ion Problem;* Plenum: New York, 1977.
Stang, P. J.; Rappaport, Z.; Hanack, M.; Subramanian, L. R. *Vinyl Cations;* Academic: New York, 1979.
Dewar, M. J. S., et al. *Topics in Current Chemistry No. 80. In Memory of H. L. Meerwein;* Springer-Verlag: New York, 1979.
Bartlett, P. D. *Nonclassical Ions;* W. A. Benjamin: New York, 1965.
Carbonium Ions; Olah, G. A.; Schleyer, P. v. R., Eds. Wiley: New York; in 4 vols.; Vol. I, 1968.
Olah, G. A. *Carbocations and Electrophilic Reactions;* Wiley: New York, 1974.

Carbanions and Tautomerism الكربانيونات والتوتوميرية

Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapter 10.
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter X.
Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 14.
Buncel, E.; Durst, T. *Comprehensive Carbanion Chemistry;* Elsevier: New York, 1980.
Cram, D. J. *Fundamentals of Carbanion Chemistry;* Academic: New York, 1965.
Stowell, J. C. *Carbanions in Organic Synthesis;* Wiley: New York, 1979.
Jones, J. R. "Acidities of Carbon Acids"; *Quart. Revs.* (London) **1971,** *25,* 365.
Saltzman, M. "Arthur Lapworth: The Genesis of Reaction Mechanism"; *J. Chem. Educ.* **1972,** *49,* 750.

Nucleophilic Aliphatic Substitution البديل النوكليوفيلي الأليفاتي

Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapters 6–7.
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter 7.
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 10.
Bunton, C. A. *Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom;* Elsevier: New York, 1963.
Streitwieser, Jr., A. *Solvolytic Displacement Reactions;* McGraw-Hill: New York, 1962.
Thornton, E. R. *Solvolysis Mechanisms;* Ronald: New York, 1964.
Arnett, E. M.; Petro, C.; Schleyer, P. v. R. "Carbonium Ions in Solution. 9. The Relationship between Carbocations in Superacid and Solvolysis Transition States"; *J. Am. Chem. Soc.* **1979,** *101,* 522.
Harris, J. M. "Solvolytic Substitution in Simple Aklyl Systems"; *Progr. Phys. Org.* **1974,** *11,* 89.
Bentley, T. W.; Schleyer, P. v. R. "Medium Effects on the Rates and Mechanisms of Solvolytic Reactions"; *Adv. Phys. Org.* **1977,** *14,* 1.
Hartshorn, S. R. *Aliphatic Nucleophilic Substitution;* Cambridge University: New York, 1973.
Brown, H. C.; Kim, C. J.; Lancelot, C. J.; Schleyer, P. v. R. "Product-Rate Correlation in

Acetolysis of *threo*-3-Aryl-2-butyl Brosylates. Supporting Evidence for the Existence of Two Discrete Pathways"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5244.
Pedersen, C. J. "Macrocyclic Polyethers for Complexing Metals"; *Aldrichimica acta* **1971**, *4*, 1.
Weber, W. P.; Gokel, G. W. *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis;* Springer-Verlag: New York, 1977.
Starks, C. M. "Phase-Transfer Catalysis I"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 195; Starks, C. M.; Owens, R. M. "Phase-Transfer Catalysis II"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3613.
Cram, D. J.; Cram, J. M. "Host-Guest Chemistry"; *Science* **1974**, *183*, 803.
Gokel, G. W.; Weber, W. P. "Phase Transfer Catalysis"; *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 350, 429.

Electrophilic Aromatic Substitution البديل الالكتروفيلي العطري

Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapter 16.
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter VI.
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 11.
Norman, R. O. C.; Taylor, R. *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds;* Elsevier: New York, 1965.
Ridd, J. H. "Mechanism of Nitration"; *Accts. Chem. Res.* **1971**, *4*, 248.
Roberts, R. M. "Friedel-Crafts Chemistry"; *Chem. Eng. News* **1965**, Jan. 25, p 96.
Olah, G. A. *Friedel-Crafts Chemistry;* Wiley: New York, 1973.

Nucleophilic Aromatic Substitution البديل النوكليوفيلي العطري

Hine, J. *Phys. Org. Chem.:* Chapter 17.
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 13.
Bunnett, J. F. "Mechanism and Reactivity in Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions"; *Quart. Revs.* (London) **1958**, *12*, 1.
Bunnett, J. F. "The Chemistry of Benzyne"; *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 278.
Miller, J. *Aromatic Nucleophilic Substitution;* Elsevier: New York, 1968.
Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes;* Academic: New York, 1967.
Pietra, F. "Mechanisms for Nucleophilic and Photonucleophilic Aromatic Substitution"; *Quart. Revs.* (London) **1969**, *23*, 504.
Bunnett, J. F. "The Base-Catalyzed Halogen Dance, and Other Reactions of Aryl Halides"; *Accts. Chem. Res.* **1972**, *5*, 139.

الإضافة إلى الروابط المتعددة كربون - كربون
Addition to Carbon – Carbon Multiple Bonds

Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapter 9, "Polar Addition to Carbon–Carbon Multiple Bonds."
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter XIII, "Additions and Their Retrogression."
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 15.
de la Mare, P. B. D.; Bolton, R. *Electrophilic Additions to Unsaturated Systems;* Elsevier: New York, 1966.
O. R.; XIII-3, Walling, C.; Huyser, E. S. "Free Radical Additions to Olefins and Acetylenes to Form Carbon–Carbon Bonds"; XIII-1, Zweifel, G.; Brown, H. C. "Hydration of Olefins, Dienes, and Acetylenes via Hydroboration"; XIII-2, Parham, W. E.; Schweizer, E. E. "Halocyclopropanes from Halocarbenes"; XX-1, Simmons, H. E., et al. "Cyclopropanes."
Jones, Jr., M. "Carbenes"; *Sci. American* **1976**, Feb., p 101.
Brown, H. C. *Boranes in Organic Chemistry;* Cornell University: Ithaca, 1972.
Melloni, G., et al. "Relative Reactivities of Carbon–Carbon Double Bonds and Carbon–Carbon Triple Bonds toward Electrophiles"; *Accts. Chem. Res.* **1981**, *14*, 227.
Orchin, M. "$HCo(CO)_4$ the Quintessential Catalyst"; *Accts. Chem. Res.* **1981**, *14*, 259.

Elimination الحـذف

Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapter 8, "Polar Elimination Reactions."
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter IX, "Olefin-Forming Eliminations."
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 17.
Saunders, Jr., W. H. *Mechanisms of Elimination Reactions;* Wiley: New York, 1973.
Banthorpe, D. V. *Elimination Reactions;* Elsevier: New York, 1963.
O. R.; XI-5, Cope, A. C.; Trumbull, E. R. "Hofmann Elimination."
Sicher, J. "The *Syn* and *anti* Course in Bimolecular Olefin-Forming Eliminations"; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972,** *11,* 20.
Saunders, W. H.; Cockerill, A. F. *Mechanisms of Elimination Reactions;* Wiley: New York, 1973.

Oxidation الأكسـدة

Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.;* Chapter 6.
House, H. O. *Mod. Syn. Reactions;* Chapters 5–7.
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 19.
Rinehart, K. L. *Oxidation and Reduction of Organic Compounds;* Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1973.
Stewart, R. *Oxidation Mechanisms;* W. A. Benjamin: New York, 1964.
Oxidation in Organic Chemistry; K. B. Wiberg, Ed.; Academic: New York, 1965; Part A.
O. R.; VII-7, Swern, D. "Epoxidation and Hydroxylation of Ethylenic Compounds with Organic Peracids"; II-8, Jackson, E. L. "Periodic Acid Oxidation."
Haines, A. H. *Methods for the Oxidation of Organic Compounds;* Academic: Orlando, FL, 1985; in the series called *Best Synthetic Methods.*

Reduction and Hydrogenation الإرجـاع والهـدرجـة

Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.;* Chapter 7.
House, H. O. *Mod. Syn. Reactions;* Chapters 1–4.
March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 19.
Rinehart, K. L. *Oxidation and Reduction of Organic Compounds;* Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1973.
Rylander, P. N. *Hydrogenation Methods;* Academic: Orlando, FL, 1985.
O. R.; I-7, Martin, E. L. "The Clemmensen Reduction"; XXII-3, Vedejs, E. "Clemmensen Reduction of Ketones in Anhydrous Organic Solvents"; IV-8, Todd, D. "The Wolff-Kishner Reduction"; II-5, Wilds, A. L. "Reduction with Aluminum Alkoxides (the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction)"; VI-10, Brown, W. G. "Reductions by Lithium Aluminum Hydride"; XXIII-1, Caine, D. "Reduction and Related Reactions of α,β-Unsaturated Compounds with Metals in Liquid Ammonia"; XXIV-1, Birch, A. J.; Williamson, D. H. "Catalytic Homogeneous Hydrogenation"; XXXIV-1, Malek, J. "Reduction by Metal Alkoxyaluminum Hydrides."
Walker, E. R. H. "The Functional Group Selectivity of Complex Hydride Reducing Agents"; *Chem. Soc. Revs.* **1976,** *5,* 23.
Reucroft, J.; Sammes, P. G. "Stereoselective and Stereospecific Olefin Synthesis"; *Quart. Revs.* (London) **1971,** *25,* 135.
Fryzuk, M.; Bosnich, B. "Preparation of Chiral Methyllactic Acid by Catalytic Asymmetric Hydrogenation"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1979,** *101,* 3043.

Rearrangements إعادات الترتيب

Whitmore, F. C. "The Common Basis of Intramolecular Rearrangements"; *J. Amer. Chem. Soc.* **1932,** *54,* 3274.
Wheland, G. W. *Adv. Org. Chem.;* Chapters 12–13.
Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapters 14, 15, and 23.
Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapters X–XII.

March, J. *Adv. Org. Chem.;* Chapter 18.
Molecular Rearrangements; de Mayo, P., Ed.; Interscience: New York, 1963.
O. R.; III-7, Wallis, E. S.; Lane, J. F. "The Hofmann Reaction"; III-8, Wolff, H. "The Schmidt Reaction"; III-9, Smith, P. A. S. "The Curtius Reaction."
Collins, C. J. "The Pinacol Rearrangement"; *Quart. Revs.* (London) **1960**, *14*, 357.
Collins, C. J. "Reactions of Primary Aliphatic Amines with Nitrous Acid"; *Accts. Chem. Res.* **1971**, *4*, 315.

Acyl Compounds

مركبات الأسيل

Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* Chapter XXV.
Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapters 12–13.
Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.;* Chapter 1.
House, H. O. *Mod. Syn. Reactions;* Chapter 11, "Acylation at Carbon."
O. R.; I-9, Hauser, C. R.; Hudson, Jr., B. E. "The Acetoacetic Ester Condensation and Related Reactions"; IV-4, McElvain, S. M. "The Acyloins"; II-4, Johnson, W. S. "The Formation of Cyclic Ketones by Intramolecular Acylation"; VIII-2, Shirley, D. A. "The Synthesis of Ketones from Acid Chlorides and Organometallic Compounds of Magnesium, Zinc, and Cadmium."
Satchell, D. P. N. "An Outline of Acylation"; *Quart. Revs.* (London) **1963**, *17*, 160.
Davies, A. G.; Kenyon, J. "Alkyl-Oxygen Heterolysis in Carboxylic Esters and Related Compounds"; *Quart. Revs.* (London) **1955**, *9*, 203.
Bender, M. L. "Mechanisms of Catalysis of Nucleophilic Reactions of Carboxylic Acid Derivatives"; *Chem. Revs.* **1960**, *60*, 53.

Carbonyl Compounds

مركبات الكربونيل

Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* pp 994–1015.
Hine, J. *Phys. Org. Chem.;* Chapter 11.
Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.;* Chapters 1 and 5.
House, H. O. *Mod. Syn. Reactions;* Chapter 9, "The Alkylation of Active Methylene Compounds"; Chapter 10, "The Aldol Condensation and Related Reactions."
Gutsche, C. D. *The Chemistry of Carbonyl Compounds;* Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1967.
O. R.; XVIII-1, Jorgenson M. J. "Preparation of Ketones from the Reaction of Organolithium Reagents with Carboxylic Acids"; XVI (the entire volume), Nielsen, A. J.; Houlihan, W. J. "The Aldol Condensation"; IV-5, Ide, W. S.; Buck, J. S. "The Synthesis of Benzoins"; II-3, Geissman, T. A. "The Cannizzaro Reaction"; V-6, Crounse, N. N. "The Gattermann-Koch Reaction"; I-10, Blicke, F. F. "The Mannich Reaction"; XV-1, Schaefer, J. P.; Bloomfield, J. J. "The Dieckmann Condensation"; XV-2, Jones, G. "The Knoevenagel Reaction"; XXII-4, Rathke, M. W. "The Reformatsky Reaction"; XIV-3, Maercker, A. "The Wittig Reaction"; XXII-2, Posner, G. H. "Substitution Reactions Using Organocopper Compounds"; XXVIII-3, Mukaiyama, T. "The Directed Aldol Reaction."

المركبات الكربونيلية غير المشبعة – α، β

α, β-Unsaturated Carbonyl Compounds

Ingold, C. K. *Struct. and Mech.;* pp 1015–1037.
House, H. O. *Mod. Syn. Reactions;* Chapter 9, "The Alkylation of Active Methylene Compounds."
Carruthers, W. *Mod. Meth. Synth.;* Chapters 1 and 3.
O. R.; IV-1, Kloetzel, M. C. "The Diels-Alder Reaction with Maleic Anhydride"; V-2, Bruson, H. A. "Cyanoethylation"; X-3, Bergmann, E. D.; Ginsburg, D.; Pappo, E. "The Michael Reactions"; XXV-3, Nagata, W.; Yoshioka, M. "Hydrocyanation of Conjugated Carbonyl Compounds"; XXXII-1, Ciganek, E. "The Intramolecular Diels-Alder Reaction."

Nitrogen Compounds المركبات النتروجينية

Zollinger, H. *Azo and Diazo Chemistry;* Interscience: New York, 1961.
Zollinger, H. "Reactivity and Stability of Arenediazonium Ions"; *Accts. Chem. Res.* **1973,** *6,* 335.
Ridd, J. H. "Nitrosation, Diazotization, and Deamination"; *Quart. Revs.* (London) **1961,** *15,* 418.
Paquette, L. A. *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry;* W. A. Benjamin: New York, 1968.
Katritzky, A. R. *Handbook of Heterocyclic Chemistry;* Pergamon: Elmsford, NY, 1968.
Meyers, A. I. *Heterocycles in Organic Synthesis;* Wiley: New York, 1974.
Cook, A. G. *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions;* Dekker: New York, 1969.
Adams, E. "Barbiturates"; *Sci. American* **1958,** Jan., p 60.
Miller, I. T.; Springall, H. D. *Sidgwick's Organic Chemistry of Nitrogen,* 3rd ed.; Clarendon: Oxford, 1966.
Guida, W. C.; Raber, D. J. "The Chemistry of Color Photography"; *J. Chem. Educ.* **1975,** *52,* 622.
Armarego, W. L. F. *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds, Part I, Nitrogen Heterocycles;* Wiley: New York, 1977.
Riddell, F. G. *The Conformational Analysis of Heterocyclic Compounds;* Academic: New York, 1980.

Synthesis الإصطناعات

Carruthers, W. *Some Modern Methods of Organic Synthesis;* Cambridge University: New York, 1978.
House, H. O. *Modern Synthetic Reactions,* 2nd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1972.
Norman, R. O. C. *Principles of Organic Synthesis,* 2nd ed.; Chapman and Hall: London, 1978.
Warren, S. *Organic Synthesis, The Disconnection Approach;* Wiley: New York, 1982.
Warren, S. *Designing Organic Syntheses. A Programmed Introduction to the Synthon Approach;* Wiley: New York, 1978.
Greene, T. W. *Protective Groups in Organic Synthesis;* Wiley: New York, 1981.
Houghton, R. P. *Metal Complexes in Organic Chemistry;* Cambridge University: New York, 1979.
Brown, H. C. *Organic Syntheses via Boranes;* Wiley: New York, 1975.
Colquhoun, H. M., et al. *New Pathways for Organic Synthesis: Practical Application of Transition Metals;* Plenum: New York, 1984.
Hanessian, S. *Total Synthesis of Natural Products: The "Chiron" Approach;* Pergamon: Oxford, 1983.
Merrifield, B. "Solid Phase Synthesis (Nobel Lecture)"; *Science* **1986,** *232,* 341.
Brown, H. C. *Boranes in Organic Chemistry;* Cornell University: Ithaca, 1972.
Henrick, C. A. "The Synthesis of Insect Sex Pheromones," *Tetrahedron,* 33, 1848 (1977).

Polymers and Polymerization البوليمرات والبلمرة

Treloar, L. R. G. *Introduction to Polymer Science;* Springer-Verlag: New York, 1970.
Mandelkern, L. *Introduction to Macromolecules;* Springer-Verlag: New York, 1972.
Seymour, R. B.; Carraher, Jr., C. E. *Polymer Chemistry: An Introduction;* M. Dekker: New York, 1981.
Bawn, C. E. H. "New Kinds of Macromolecules"; *Endeavour* **1956,** *15,* 137.
Natta, G. "How Giant Molecules Are Made"; *Sci. American* **1957,** Sept., p 98.
Natta, G. "Precisely Constructed Polymers"; *Sci. American* **1961,** Aug., p 33.
Bawn, C. E. H.; Ledwith, A. "Stereoregular Addition Polymerization"; *Quart. Revs.* (London) **1962,** *16,* 361.
"Symposium on 'State of the Art: Polymer Chemistry' "; *J. Chem. Educ.* **1981,** *58,* 837–955.

Szwarc, M. *Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes;* Wiley: New York, 1968.
Quirk, R. P. "Stereochemistry and Macromolecules"; *J. Chem. Educ.* **1981,** *58,* 540.

Natural Products المنتجات الطبيعية

Hudson, C. S. "Emil Fischer's Discovery of the Configuration of Glucose"; *J. Chem. Educ.* **1941,** *18,* 353. Fiftieth Anniversary Lecture.
Sharon, N. "Carbohydrates"; *Sci. American,* **1980,** Nov., p 90.
Guthrie, R. D.; Honeyman, J. *An Introduction to the Chemistry of Carbohydrates,* 3rd ed.; Clarendon: Oxford, 1968.
Bender, M. L.; Komiyama, M. *Cyclodextrin Chemistry;* Springer-Verlag: New York, 1978.
Breslow, R. "Biomimetic Chemistry"; *Chem. Soc. Revs.* **1972,** *1,* 574–580.
Tabushi, I. "Cyclodextrin Catalysis as a Model for Enzyme Action"; *Accts. Chem. Res.* **1982,** *15,* 66.
Finar, I. L. *Organic Chemistry;* Longmans, Green: New York, 1959; Vol. II, 2nd ed.
Fieser, L. F.; Fieser, M. *Steroids;* Reinhold: New York, 1959.
Klyne, W. *The Chemistry of the Steroids;* Wiley: New York, 1957.
Mulheirn, L. J.; Ramm, P. J. "The Biosynthesis of Sterols"; *Chem. Soc. Revs.* **1972,** *1,* 259.
Simonsen, J. *The Terpenes;* Cambridge University; Vols. I–III, 2nd ed. 1947; Vols. IV–V, with Ross, W. C. J., 1957.
Erman, W. F. *Chemistry of the Monoterpenes;* M. Dekker: New York, 1985; Parts A and B.
Hendrickson, J. B. *The Molecules of Nature;* W. A. Benjamin: New York, 1965.
Nakanishi, K., et al. *Natural Products Chemistry,* Vols. 1–2, Academic: New York, 1974–1975; Vol. 3, University Science Books: Mill Valley, CA, 1983.
Wood, W. F. "Chemical Ecology: Chemical Communication in Nature"; *J. Chem. Educ.* **1983,** *60,* 531.

Amino Acids and Proteins الحموض الأمينية والبروتينات

Dickerson, R. E.; Geis, I. *The Structure and Action of Proteins;* Harper and Row: New York, 1969.
Schroeder, W. A. *Primary Structures of Proteins;* Harper and Row: New York, 1968.
Schulz, G. E.; Schirmer, R. H. *Principles of Protein Structure;* Springer-Verlag: New York, 1979.
Kopple, K. D. *Peptides and Amino Acids;* W. A. Benjamin: New York, 1966.
Bodansky, M.; Klausner, Y. S.; Ondetti, M. A. *Peptide Synthesis,* 2nd ed.; Wiley: New York, 1976.
Pauling, L. "The Configuration of Polypeptide Chains in Proteins"; *Rec. Chem. Progr.* (Kresge-Hooker Sci. Lib.) **1951,** *12,* 155.
Doty, P. "Proteins"; *Sci. American* **1957,** Sept., p 173.
Pauling, L.; Corey, R. B.; Hayward, R. "Structure of Protein Molecules"; *Sci. American* **1954,** Oct., p 54.
Sanger, F.; Smith, L. F. "The Structure of Insulin"; *Endeavour* **1957,** *16,* 48.
Atlas of Protein Sequence and Structure; National Biomedical Research Foundation; Silver Spring, MD, beginning in 1965.
Sanger, F. "The Chemistry of Insulin (Nobel Lecture)"; *Chemistry and Industry* **1959,** 104.
Li, C. H. "The ACTH Molecule"; *Sci. American* **1963,** July, p 46.
Koshland, Jr., D. E. "Protein Shape and Biological Control"; *Sci. American* **1973,** Oct., p 52.
Dickerson, R. E. "The Structure and Ancient History of an Ancient Protein"; *Sci. American* **1972,** April, p 58.
Calvin, M. "Chemical Evolution"; *American Scientist* **1975,** *63,* 169.
Dayhoff, M. O. "Computer Analysis of Protein Evolution"; *Sci. American* **1969,** July, p 86.
Lehninger, A. L. *Principles of Biochemistry;* Worth: New York, 1982.
Stryer, L. *Biochemistry,* 2nd ed.; Freeman: San Francisco, CA, 1981.

Bohinski, R. C., et al. *Modern Concepts in Biochemistry,* 5th ed.; Allyn and Bacon: Boston, 1987.
Wood, W. B.; Wilson, J. H.; Benbow, R. M.; Hood, L. E. *Biochemistry: A Problems Approach,* 2nd ed.; Benjamin/Cummings: Menlo Park, CA, 1981.

Chemistry of Biological Processes كيمياء العمليات الحيوية

Wold, F. *Macromolecules: Structure and Function;* Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1971.
The Molecular Basis of Life: Readings from Scientific American; Freeman: San Francisco, CA, 1968.
Organic Chemistry of Life; Calvin, M.; Pryor, W. A., Eds.; Freeman: San Francisco, CA, 1973.
The Molecules of Life: Readings from Scientific American; Freeman: Salt Lake City, UT, 1986; or the entire October 1985 issue of *Scientific American.*
Watson, J. D. *Molecular Biology of the Gene,* 3rd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1976.
Nirenberg, M. W. "The Genetic Code II"; *Sci. American* **1963,** *208*(3), 80.
Crick, F. H. C. "The Genetic Code III"; *Sci. American* **1966,** *215*(4), 55.
Clayton, R. B. "Biosynthesis of Sterols, Steroids, and Terpenoids"; *Quart. Revs.* (London) **1965,** *19,* 168, 201.
Lehninger, A. L. *Bioenergetics,* 2nd ed.; W. A. Benjamin: New York, 1971.
Dugas, H.; Penney, C. *Bioorganic Chemistry;* Springer-Verlag: New York, 1981.
Bender, M. L. *Mech. Homog. Catal.;* Chapters 12–19.
Jencks, W. P. *Catalysis in Chemistry and Enzymology;* McGraw-Hill: New York, 1969.
Bruice, T. C.; Bentkovic, S. *Bioorganic Mechanisms;* W. A. Benjamin: New York, 1966; 2 vols.
Levy, H. R.; Talalay, P.; Vennesland, B. "The Steric Course of Enzymatic Reactions at Meso Carbon Atoms: Application of Hydrogen Isotopes"; in *Progress in Stereochemistry* **1962,** *3,* 299; de la Mare, P. B. D.; Klyne, W., Eds.
Allworth, W. *Stereochemistry and Its Application in Biochemistry;* Wiley: New York, 1972.
Cornforth, J. W. "Enzymes and Stereochemistry"; *Tetrahedron* **1974,** *30,* 1515.
Cornforth, J. W. "Asymmetry and Enzyme Action (Nobel Lecture)"; *Science* **1976,** *193,* 121.
Westheimer, F. H. "Enzyme Action"; Vol. 21, pp 1–35; in *Advances in Physical Organic Chemistry;* Academic: New York, 1985.
Knowles, J. R.; Albery, W. J. "Perfection in Enzyme Catalysis"; *Accts. Chem. Res.* **1977,** *10,* 105.
Dickerson, R. E. "Cytochrome C and the Evolution of Energy Metabolism"; *Sci. American* **1980,** Mar., p 136.
Cohen, C. "The Protein Switch of Muscle Contraction"; *Sci. American* **1975,** Nov., p 36.
"The Chemistry of Vision (special issue)"; *Accts. Chem. Res.* **1975,** *8,* 81–112.
Kunan, W-H. "Chemistry and Biochemistry of Unsaturated Fatty Acids"; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976,** *15,* 61.
Hathway, D. E.; Kolar, G. F. "Mechanisms of Reaction between Ultimate Chemical Carcinogens and Nucleic Acid"; *Chem. Soc. Revs.* **1980,** *9,* 241.
Eigen, M., et al. "Origin of Genetic Information"; *Sci. American* **1981,** Apr., p 88.
Perutz, M. "Hemoglobin Structure and Respiratory Transport"; *Sci. American* **1978,** Dec., p 92.
Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis; Harvey, R. G., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1985.
Shapiro, R. *Origins: A Skeptic's Guide to the Creation of Life;* Summit Books: New York, 1986.
Cairns-Smith, A. G. *Seven Clues to the Origin of Life;* Cambridge University: Cambridge, 1985.

Use of Isotopes استعمال النظائر المشعة

Semenow, D. A.; Roberts, J. D. "Uses of Isotopes in Organic Chemistry"; *J. Chem. Educ.* **1956,** *33,* 2.

Burr, J. G. *Tracer Applications for the Study of Organic Reactions;* Interscience: New York, 1957.
Collins, C. J. "Isotopes and Organic Reaction Mechanisms"; Vol. 2, p 3; in *Adv. in Phys. Org. Chem.*
Isotopes in Molecular Rearrangements; Buncel, E.; and Lee, C. C., Eds.; Elsevier: New York, 1975.
Zollinger, H. "Hydrogen Isotope Effects in Aromatic Substitution Reactions"; Vol. 2, p 163; in *Adv. in Phys. Org. Chem.*
Melander, L.; Saunders, Jr., W. H. *Reaction Rates of Isotopic Molecules;* Wiley: New York, 1979.
Wightman, R. H., et al. "Enzyme-Mediated Reactions I. Stereochemical Course of Elimination"; *J. Chem. Soc.,* Perkin Transactions **1972,** *1,* 2355.
Banthorpe, D. V.; Baxendale, D. "Terpene Biosynthesis III"; *J. Chem. Soc.,* Sect. C **1970,** 2694.
Bassham, J. A.; Benson, A. A.; Calvin, M. "Isotope Studies in Photosynthesis"; *J. Chem. Educ.* **1953,** *30,* 274.
Bassham, J. A. "The Path of Carbon in Photosynthesis"; *Sci. American* **1962,** June, p 88.
Levine, R. P. "The Mechanism of Photosynthesis"; *Sci. American* **1969,** Dec., p 58.
Libby, W. F. *Radiocarbon Dating,* 2nd ed.; University of Chicago: Chicago, 1955.
Libby, W. F. *Radiocarbon and Tritium;* Geo Science Analytical: Santa Monica, CA, 1981.
Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds; Duncan, W. P.; Susan, A. B., Eds. Elsevier: Amsterdam, 1983.

Analysis التحليــل

Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y.; Morrill, T. C. *The Systematic Identification of Organic Compounds,* 6th ed.; Wiley: New York, 1980.
Pasto, D. J.; Johnson, C. R. *Organic Structure Determination;* Prentice-Hall; Englewood Cliffs, NJ, 1969.
Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds,* 4th ed.; Wiley: New York, 1981.
Sternhell, S.; Kalman, J. R. *Organic Structures from Spectra;* Wiley: New York, 1986.
Levy, G. C.; Lichter, R. L.; Nelson, G. L. *Carbon-13 NMR,* 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 1980.
Levy, G. C.; Lichter, R. L. *^{15}N NMR Spectroscopy;* Wiley: New York, 1979.
Tonelli, A. E.; Schilling, F. C. "^{13}C NMR Chemical Shifts and the Microstructure of Polymers"; *Accts. Chem. Res.* **1981,** *14,* 233.
McLafferty, F. W. *Interpretation of Mass Spectroscopy,* 2nd ed.; W. A. Benjamin: Menlo Park, CA, 1973.
Budzikiewicz, H.; Djerassi, C.; Williams, D. H. *Mass Spectrometry of Organic Compounds;* Holden-Day: San Francisco, CA, 1967.
Johnson, L. F.; Jankowski, W. C. *Carbon-13 NMR Spectra;* Wiley-Interscience: New York, 1972.
Breitmaier, E., et al. *Atlas of C-13 NMR Data;* Heyden: Philadelphia, 1978; Vols. 1–3.

Industrial Methods الطرائق الصناعية

Wittcoff, H. A. *Industrial Organic Chemicals in Perspective;* Wiley: New York, 1980; 2 vols.
Wiseman, P. *An Introduction to Industrial Organic Chemistry,* 2nd ed.; Applied Science: London, 1979.
Falk, J.; Bahrmann, H. "Homogeneous Catalysis—Industrial Applications"; *J. Chem. Educ.* **1984,** *61,* 961.
Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed.; Kirk, R. E.; Othmer, D. F., Eds.; Interscience: New York, 1978–1984; 25 vols., with supplements. Also in a one-volume version: Kirk, R. E. *Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology;* Wiley: New York, 1985.

Answers to Problems

إجابات المسائل

الفصل 1

1.1 أيوني: أ، هـ، 9. **4.1** جميعها رباعية الوجوه (sp^3). **5.1** البنية (أ) وليس (ب). **6.1** خطي. **7.1** (أ) يتوقع الصفر، (ب) يتوقع $NH_3 > NF_3$. **8.1** د، هـ. **9.1** (أ) $CH_3OH > CH_3NH_2$، (ب) $CH_3SH > CH_3OH$، (جـ) $H_3O^+ > NH_4^+$. **10.1** (أ) H_3O^+، (ب) NH_4^+، (جـ) H_2S، (د) H_2O. **11.1** (أ) $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$، (ب) $NH_3 > H_2O > HF$، (جـ) $SH^- > Cl^-$، (د) $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$، (هـ) $OH^- > SH^- > SeH^-$. **12.1** $CH_3NH_2 > CH_3OH > CH_3F$. **13.1** (أ) $OH^- > H_2O > H_3O^+$، (ب) $NH_2^- > NH_3$، (جـ) $S_2^- > HS^- > H_2S$.

1. أيوني: أ، د، هـ، ز. **3.** أ، جـ: مثلثي. الأخرى: رباعي وجوه. **4.** ثماني وجوه. **7.** مركبات Li: أيونية. مركبات Be: غير أيونية، تشاركية. **10.** (أ) H_3O^+، (ب) HCl، (جـ) HCl في البنزين.

الفصل 2

1.2 (أ) −8 كيلو حريرة، (ب) +13 كيلو حريرة، (جـ) −102 كيلو حريرة. **2.2** (أ) +46، +16، −24 كيلو حريرة، (ب) +36، +33، −20 كيلو حريرة، (جـ) +38، −32، −70 كيلو حريرة. **5.2** كاتيون: sp^2، مثلثي، منبسط. أنيون: sp^3، هرمي. **7.2** (أ) $(\%C + \%H) < \%100$، (ب) %34.8. **8.2** (أ) %69.6 Cl، (ب) %70.3 Cl، (جـ) 24.84 ملغ، (د) 26.51 ملغ، (هـ) 27.43 ملغ. **9.2** (أ) CH_3، (ب) $C_3H_6Cl_2$. **10.2** C_6H_6. **11.2** $C_4H_8O_2$.

1. X، %93.9، C %6.3 H؛ Y، %64.0 C، %4.5 H، %31.4 Cl؛ Z، %62.0 C، %10.3 H، %27.7 O. **2.** (أ) %45.9 C، %8.9 H، %45.1 Cl، (ب) %52.1 C، %13.1 H، %34.8 O، (جـ) %5.54 C، %9.2 H، %3.36 O، (د) %41.8 C، %4.7 H، %18.6 O، %16.3 N، %18.6 S، (هـ) %20.0 C، %6.7 H، %26.6 O، %46.7 N، (و) %55.6 C، %6.2 H، %10.8 O، %27.4 Cl. **3.** (أ) CH_2، (ب) CH، (جـ) CH_2O، (د) C_2H_5OCl، (هـ) $C_3H_{10}N_2$، (و) $C_3H_4O_2Cl_2$. **4.** $C_{20}H_{21}O_4N$. **5.** $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$. **6.** (أ) %85.8 C، %14.3 H، (ب) CH_2،

(جـ) C_6H_{12}. **7**. $C_2H_4O_2$. **8**. CH_2O. **9**. $C_{16}H_{10}O_2N_2$. **10**. (أ) 942، (ب) 6. **11**. (أ) −130، (ب) −44، (جـ) −26، (د) −2، (هـ) −13، (و) −8، (ز) −1، (ح) الخطوة الأولى +46، الخطوات الثانية +10، −3.0، الخطوات الثالثة −23، −5، −1. **12**. (ب) غير محتملة إلى دجة عالية لأن E_{act} للتفاعل مع Cl_2 صغيرة جداً. 13. الرابطة C–Cl أضعف من C–F. **15**. (ب) طاقة تنشيط حمل السلسلة $E_{act} \leq 33$ كيلو حريرة.

الفصل 3

2.3 لا. **3.3** تدافع فاندرفالس بين زمر المتيل الكبيرة. **9.3** (أ) و (ب) C_3H_8، (جـ) $CH_3CH_2CH_2D$ و CH_3CHDCH_3. **10.3** (أ) 3، (ب) 4، (جـ) 2، (د) 1. **11.3** R′X يجب أن يكون 1°. **13.3** (أ) 44% 1-Cl، 56% 2-Cl، (ب) 64% 1°، 36% 3°، (جـ) 55% 1°، 45% 3°، (د) 21% 1-Cl، 53% 2-Cl، 26% 3-Cl، (هـ) 28% 1-Cl-2-Me، 23% 2-Cl-2-Me، 35% 2-Cl-3-Me، 14% 1-Cl-3-Me، (و) 45% 1-Cl-2,2,3-tri Me، 25% 3-Cl-2,2,3-tri Me، 30% 1-Cl-2,3,3-tri Me، (ز) 33% 1-Cl-2,2,4-tri Me، 28% 3-Cl-2,2,4-tri Me، 18% 4-Cl-2,2,4-tri Me، 22% 1-Cl-2,4,4-tri Me. **14.3** (أ) 4% 1-Br، 96% 2-Br، (ب) 0.6% 1°، 99.4% 3°، (جـ) 0.3% 1°، 99.7% 3°، (د) 1% 1-Br، 66% 2-Br، 33% 3-Br، (هـ) 0.3% 1-Br-2-Me، 90% 2-Br-2-Me، 9% 2-Br-3-Me، 0.2% 1-Br-3-Me، (و) 0.6% 1-Br-2,2,3-Me، 99% 3-Br-2,2,3-triMe، 0.4% 1-Br-2,3,3-triMe، (ز) 0.5% 1-Br-2,2,4-tri Me، 9% 3-Br-2,2,4–tri Me، 90% 4-Br-2,2,4-tri Me، 0.3% 1-Br-2,4,4-triMe. **15.3** 1:40. **16.3** 1:1.15. **21.3** 2،2–ثنائي متيل الهكسان.

5. (هـ) 6. **6**. واحد أحادي كلورو، ثلاثة ثنائي كلورو، أربعة ثلاثي كلورو. **7**. ج، ب، هـ، أ، د. **10**. (أ) 1–، 2–، و3–ثلاثي كلورو الهكسان، (ب) 1–، 2–، و3–كلورو–2–متيل البنتان، و1–، و2–كلورو–4–متيل البنتان، (جـ) 1–، 3–، و4–كلورو–2،2،4–ثلاثي متيل البنتان، و1–كلورو–2،4،4–ثلاثي متيل البنتان، (د) 1– و3–كلورو–2،2–ثنائي متيل البوتان، و1–كلورو–3،3–ثنائي متيل البوتان. **11**. رتبة المماكبات كما وردت في المسألة 10: (أ) 16، 42، 42%، (ب) 21، 17، 26، 26، 10%، (جـ) 33، 28، 18، 22%، (د) 46، 39، 15%. **16**. (أ) 2650 غ، (ب) 8710 كيلوحريرة، (جـ) 169 غ. **17**. كاريوس: أحادي، 45.3% Cl، ثنائي، 62.8% Cl، الوزن الجزيئي: أحادي 78.5، ثنائي 113. **19**. (أ) غاز الميتان، 1.49 ملغ CH_3OH، (ب) نظامي بروبيل أو كحول إيزو بروبيلي، (جـ) $CH_2OHCHOHCH_2OH_3$.

الفصل 4

1.4 2 (خيال في المرآة). **2.4** (أ) 3، (ب) 2، (جـ) 3 (خيالان في المرآة)، (د) 1. **3.4** (أ) −39.0°، (ب) −2.4°، (جـ) −0.6°. **4.4** استعمل أنبوب أقصر أو أطول، وقس التدوير. **5.4** كيرالي: ب، د، و، ز، ح. **6.4** (ب) 3 من 5 كيرالية. **7.4** (د) خيالات في المرآة: أ، ب. **9.4** 3°، 2°، 1°، Me. **15.4** (ب) ليس أي منها فعالاً: واحد كيرالي، والآخر مزيج راسيمي. **17.4** (أ) 4، (جـ) لا أحد. **19.4** جـ، د، هـ، ز. **21.4** −1.01°. **22.4** (أ) 5 أجزاء، إثنان غير فعالين، الأخرى فعالة، (ب) 5، الجميع غير فعال، (جـ) 6 كلها غير فعالة. **23.4** انقلاب هرم سريع.

3. تدويرات نوعية متساوية ولكن متعاكسة. توصيفات *R/S* متعاكسة. جميع الخواص الأخرى نفسها. **4.** لولب، مقص، بكرة، (ب) قفاز، حذاء، كنزة، شال مربوط، (جـ) حلزون helix، حلزون مزدوج، (د) كرة قدم برباط، مضرب التنس، نادي الغولف، ماسورة البندقية (سبطانة)، (هـ) اليد، القدم، الأذن، الأنف، أنت نفسك. **5.** (أ) النشر (من المنشار)، (ب) فتح علبة مشروبات خفيفة، (جـ) قذف كرة. **7.** (أ) و (ب) 3-متيل الهكسان و2-،3-ثنائي متيل البنتان. **8.** أ، ب، هـ، ك، شفعان من المتخايلات، ج، د، ح، شفع من المتخايلات + 1 ميزو، و، 4 أشفاع من المتخايلات، ز، شفع من المتخايلات + 2-ميزو، ط، لامتخايلان، ي، شفع من الأنانتيوميرات. **9.** A، $CH_3CCl_2CH_3$؛ B، $ClCH_2CH_2CH_2Cl$؛ C، $CH_3CHClCH_2Cl$، كيرالي؛ D، $CH_3CH_2CHCl_2$؛ (د) فعال، $CH_3CHClCHCl_2$. **11.** تجاذب ثنائي قطب - تآثر ثنائي قطب. **12.** أي فعالية ضوئية:«حادث» غير فعالية ضوئية: «جريمة» . **13.** (أ) 3، (ب) 5، (جـ) 7 (5 فعالة)، (د) 7 (6 فعالة)، (هـ) 1، (و) 2 (1 فعال)، (ز) 2. **14.** E، (*S,S*)؛ F، (*S,R*)؛ G، (*S,S*)؛ H، (*S,S*)؛ I، (3*S*,2*R*)-4-برومو-1،2،3-بوتان تريول؛ J، (*R,R*)؛ K، (*S,R*).

الفصل 5

1.5 1°: أربعة، 2°: ثلاثة، 3°: واحد. **5.5** بروميد البدء 63% نقاوة ضوئية، يتوقع الكحول (-6.5°). **6.5** النقاوة الضوئية للمنتج النهائي 13% من نقاوة المادة المتفاعلة. 13% انقلاب، 87% رسمزة، أو 43.5% هجوم من الأمام، 56.5% هجوم من الخلف. **9.5** (أ)1.9% (ب) 16.4%، (جـ) 66.2%، (د) 95.1%، (هـ) 99.0%.

9. انظر الفقرة 13.6.

الفصل 6

3.6 (أ) الليوسين ⟵ الكحول الإيزوبنتيلي، إيزو الليوسين ⟵ الكحول الأميلي الفعال. **5.6** الزمر الساحبة للالكترونات تزيد قوة الحموضة. **7.6** كلورة النيوبنتان بالجذور الحرة. **9.6** انقلاب كلي. **11.6** (أ) تشكيل الإيتر (-) هو تشكيل الكحول (-) نفسه، (ب) التدوير الأعظمي هو -19.5°. **12.6** (أ) انقلاب كلي.

4. د (الأعلى)، هـ، أ، جـ، ب. **16.** رابطة H- داخلي جزيئي بين OH- و G-.

الفصل 7

1.7 لابروتوني ب، جـ، هـ، ز، ي، ك، ل. **4.7** (أ) الحالة الانتقالية أكثر استقراراً، (ب) المواد المتفاعلة أكثر استقراراً، (جـ) المواد المتفاعلة أكثر استقراراً.

5. الأنيونات قليلة التحلحل. التسلسل مشابه للتسلسل في الطور الغازي (الفقرة 6.7). **11.** ارتباط هيدروجيني أكثر.

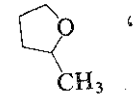
الفصـــل 8

5.8 (ز) لاشيء. **8.8** (أ) 2.05، (ب) 1.02 مول من HCl: 1 مـول مـن DCl. **9.8** لاشـيء. **10.8** إيزوالبوتيـل > نظـامي البروبيل > Et (<< نيو البنتيل). **13.8** أنيـون غـير متحلحـل، أسـاس قـوي. **16.8** F^- غـير متحلحـل أسـاس قـوي. **17.8** الأساس الأصلي t–BuOH. **19.8** الخطوة (3)، الفقرة 26.8 أكثر بطأً من (2) العكوس.

3. ب، د، ز، ح، ط، ك، (3 مماكبات). **4.** مختلف في جميعها عدا (ح)، (ل) يجيب على ذلك عزم ثنـائي القطـب. **8.** °3 > °2 > °1. **10.** $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$ (المنتـج الرئيـس) و $CH_2{=}C(CH_3)C_2H_5$. **11.** RNH_3^+ يُـنزع بروتونـه بوساطة OH^-.

الفصـــل 9

1.9 (ج) 1–البوتن 649.8، مقرون–2–البوتن 648.1، مفـروق–2–البوتـن 647.1، (د) 1–البنتـن 806.9، مقـرون–2–البنتـن 805.3، مفروق –2–البنتن 804.3. **2.9** (أ) H_3O^+، HBr، (ب) HBr، (جـ) HBr. **4.9** (أ) استبدال نوكليوفيلي بوسـاطة الماء. (ب) S_N2، (جـ) S_N1. **5.9** (أ) $Et^+ > i{-}Pr^+ > t{-}Bu^+$، (ب) $Et^+ - i{-}Pr^+$ = 19.8 كيلو حريرة، $Et^+ - t{-}Bu^+$ = 23.9 كيلو حريرة. **6.9** 2–كلورو–3–متيل البوتان، 2 – كلورو –2– متيـل البوتـان. **9.9** (أ) إيزوبروبيـل متيـل الإيـتر. **17.9** A، ألكان؛ B، كحول °2؛ C، هاليد الألكيل؛ D، ألكن؛ E، كحول °3.

5. الجـذر °3 أكـثر اسـتقراراً مـن الجـذر °2. أسـرع تكونـاً. **10.** (د) الخطـوات (2) و (4) صعبـة أيضـاً مـع HCl. **12.** التأثيرات القطبية للمبادل Br^-. **14.** متعـدد إيزو البوتيلـين. **15.** (ب) تشـكل الكربوكـاتيون هـو المرحلـة المعينـة لسرعة التفـاعل. **16.** (هـ) حلقـي البنتـن (انظـر الفقـرة 2.13). **18.** B، $HOCH_2CH_2OH$؛ C، $ClCH_2COOH$؛ D، $HOCH_2COOH$؛ G، $CH_2{=}CHCOOH$؛ I، $(CH_2{=}CH)_2O$؛ J،  . **19.** 3–الهكسن.

الفصـــل 10

1.10 (أ) راسيمي، ميزو، (ب) مناضد، (جـ) مضاد. **2.10** تخايلي، أ، جـ، د، مماثل، (ب).

1. مناضد (انظر الشكلين 4.29 و 5.29). **3.** (أ) مضاد. **5.** (أ) إضافـة غـير متجانسـة عـبر أيـون الأيودونيـوم الحلقـي، مفضل بوساطة المذيبات القطبية، (ب) الإضافة بـالجذور الحـرة. **6.** (أ) واحـد (غـير فعـال، راسيمي)، (ب)، (جـ)، (هـ)، (و) اثنان (واحد فعال وواحد ميزو)، (د) إثنان (كلاهما غير فعال، راسيمي). **8.** (أ) (E)–2–البنتن + Cl_2، (ب) (E)–3–الهكسـن + HCO_2OH، (جـ) (Z)–3–الهكسـن + $KMnO_4$، (د) (Z)–2–البوتـن + Cl_2 (مـائي)، (هـ) (E)–2–البوتن + D_2 + حفاز ويلكنسون (انظر الفقرة 6.29). **12.** انظر الفقرة 2.29.

الفصل 11

1.11 يتفاعل بكمية ضئيلة نسبياً من HCl، بطاقة تنشيط E_{act} صغرى تبلغ 15 كيلو حريرة. **2.11** 1–كلورو–2–البوتن و3–كلورو–1–البوتن. **6.11** ارتباط Br بجذر ألليلي. **7.11** روابط «واحدة ونصف» تمنع بصورة فعالة الدوران بين التشاكيل. **13.11** إعاقة فراغية بفعل Me تجاه الهجوم S_N2. **14.11** الكاتيون الفينيلي هو مركب متوسط. **15.11** (أ) 56 - 60 كيلو حريرة. **16.11** 1،3–الهكساديئن. **18.11** الإضافة إلى الجذر الألليلي. **21.11** رأس لذيل (1،4) متعدد الإيزوبرين.

11. (أ) مستويا CH_2 يعامد أحدهما الآخر. **17**. (جـ) موضع التوازن. **18**. حلقي الهكسين. **19**. 1،3،5–الهكساتريئن. **20**. (ب) الميرسين، $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C({=}CH_2)CH{=}CH_2$. **21**. (أ) ثنائي هيدرو الميرسين $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2CCH_3{=}CHCH_3$)، (ب) الإضافة – 1،4.

الفصل 12

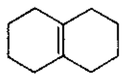
5.12 يذهب H إلى الكربون الطرفي. **6.12** (أ) أسيتيليد الكالسيوم.

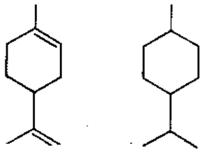
9. الماسكالور، (Z)–9–التري كوزان.

الفصل 13

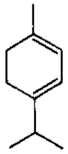
3.13 المقرون قابل للتفريق. **6.13** (أ) 0 كيلو حريرة، (ب) 2.7 كيلو حريرة، (جـ) 5.4 كيلو حريرة (3.6 من التآثر متيل – متيل)؛ (د) 0 كيلو حريرة، (هـ) 0 كيلو حريرة، (و) 3.6 كيلو حريرة. **7.13** (ب) 3.6 كيلو حريرة. **8.13** (أ) المقرون > المفروق، (جـ) 1.8 كيلو حريرة/مول في كل حالة. **9.13** أكثر من: (أ) 3.2 كيلو حريرة، (ب) 6.8 كيلو حريرة، (جـ) 2.3 كيلو حريرة. **10.13** قابل للتفريق: ب، د، ميزو: جـ (هـ، و لا تحتوي على مراكز كيرالية). **11.13** (أ) هـ، (ب) أ، (جـ) جـ، و، (د) د، (هـ) ب، (و) لا شيء. **12.13** أشفاع من المتخايلات: أ، ب، ج، د. لا توجد مركبات ميزو. لا مزائج راسيمية غير قابلة للتفريق. **24.13** (و) لا شيء. **28.13** (هـ) من أجل درجة عدم الإشباع نفسها، يكون عدد ذرات الهيدروجين أقل بذرتين من أجل كل حلقة. **29.13** كلها C_6H_{12}، لا توجد معلومات عن حجم الحلقة. **30.13** اثنان، اثنان، واحد، لا شيء.

4. (أ) 4، (ب) 6، (جـ) 7، (د) 9، (هـ) 5، (و) 2، (ز) كلها استوائية. **5**. A، مقرون–ثنائي المتيل؛ B، مفروق–ثنائي المتيل. **6**. (د) في المماكب المفروق، المبادلان الكبيران كلاهما (الآخر حلقة) استوائيان، (هـ) حاجز طاقة مرتفع (E_{act}) بين الديكالينات حيث يجب تحطم الرابطة. **10**. تكون الملح $R^+HSO_4^-$. **11**. مناضد. **15**. المماكب المقرون: E2، المماكب المفروق: E1. **18**. A مفروق–2–كلورو حلقي الهكسانول الراسيمي؛ B، 1–متيل–مفروق–1،2–حلقي الهكسان ديول الراسيمي؛ C راسيمي وميزو –$HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH$؛ D، 2،3–البوتان ديول الراسيمي؛ E، ميزو–2،3–البوتان ديول.

22. (ب) 

23. (جـ) 

بارا–المنثان   الليمونين

24. (ب) 

α–التربينين

25. انغلاق الحلقة: إضافة كربوكاتيون إلى ألكان ما.

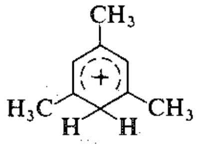
الفصـــل 14

1.14 (أ) +5.6 كيلو حريرة، (ب) –26.8 كيلو حريرة. **2.14** (أ) 824.1 كيلو حريرة، (ب) أكبر بـ 35.0 كيلو حريـرة. **7.14** أورتـــو +6°س؛ ميتـــا –7°س، بـــارا +87°س. **11.14** 26.0%. **12.14** 22.8%. **13.14** 18.5%. **14.14** 25.9%، 22.9%، 18.6%.

2.(أ) 3، (ب) 3، (جـــ) 3، (د) 6، (هـــ) 10، (و) 6. **3.** (أ) 2، 3، 3، 1، 2، (ب) 5، 5، 5، 2، 4 (مــع تجــاهل المركبـات الفراغيـة)، (جـ) لا شيء. **4.** (أ) 2، (ب) 3، (جـ) 1، (د) 4، (هـــ) 4، (و) 2، (ز) 4، (ح) 4، (ط) 2، (ي) 1، (ك) 3، (ل) 2. **5.** (جـ) لا، المماكب أورتو يمكن أن يكون كيرالياً، والمتخايلات ربمـا تكون ممكنـة. **6.** (أ) 1، (ب) 1، (جـــ) 2، (د) 1، (هـ) 2، (و) 3، (ز) 2. **7.** نعـــم. **8.** أورتـــو 104°س، ميتـا 63°س، بـارا 142°س. **9.** (أ) المركبـات الحاويـة علـى 3، 5، 7، 9 روابـط مزدوجـة، هندسـة فقـيرة بالنسـبة لـــ 5،7، (ب) $C_9H_9^-$. **11.** (أ) $C_6H_6Cl_2$، (هـ) - (و) 9 مماكبات فراغية (اثنان منها متخايلان).

الفصـــل 15

3.15 (د) آلية الكربوكاتيون. **6.15** حجم كبير من المعقد. **8.15** (أ) $RC{\equiv}O^+$، (ب) $Ar'N_2^+$، (جـ) NO^+.

9.15 (ب) D^+. **10.15**  . **11.15** (أ) CH_3CHCl^+، (ب) $CH_3CH_2^+$، (جـ) $CH_3CH_2^+$، (هـ) $^+CH_2CH_2Cl$، (و) CH_3CHCl^+، (ح) تحريضي، (ط) طنيني. **12.15** عنــد 80°س، تحكـم بالسـرعة؛ عنـد 160°س، تحكم توازني.

1. المنشـطة (أسـرع): أ، جـ، د، ز، ح، ك. غـير المنشـطة (أبطـأ) : ب، هــ، و، ط، ي. **8.** عـبر $H_2O^+NO_2$. **12.** (أ) يتوقع السرعة الأبطأ مع C_6D_6، (ب) يتوقع C_6H_5Y أكثر، (جـ) يتوقع نسبة أعلى مـن أورتـو:بـارا، (د) يتوقـع $C_6H_2D_3Y$ أكثر من $C_6H_3D_2Y$. **13.** انظر الفقرة 4.30.

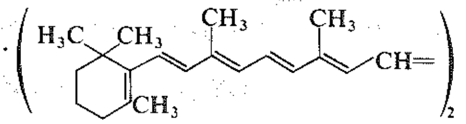
الفصل 16

8.16 (أ) مشابه للشكل 4.2 بطاقة تنشيط E_{act} = 19 كيلو حريرة، و ΔH = +11 كيلو حريرة، (ب) 8 كيلو حريرة، (جـ) إعاقة فراغية تجاه الاتحاد. **16.16** انظر الفقرات 19.11 - 20.11.

15. 2-، 3-، 4-، 5-، و6-فنيل الدوديكانات. **21.** A و B، راسيمي وميزو-$[C_6H_5C(CH_3)_2-]_2$؛ C، $C_6H_5CH(CH_3)-CH(CH_3)C_6H_5$.

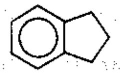
الفصل 17

1.17 (أ) $(CH_3)_3C^+$، $CH_2{=}CH-CH_2^+$، $CH_3CH_2^+$، $CH_2{=}CH^+$. **3.17** (أ) إيزوبروبيل البنزين، (ب) إيزو البوتيلين، (جـ) فنيل الأسيتيلين. **4.17** A، 2-متيل-2-بروبن-1-ول؛ B، الكحول إيزو البوتيلي. **5.17** *m*-متيل الأنيسول، $m-CH_3C_6H_4OCH_3$.

6.17 

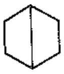
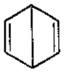
β-كاروتين

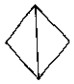
7.17 (أ) C، 1،4-البنتاديئن؛ D و E، مقرون- ومفروق-1،3-البنتاديئن. **8.17** (أ) 1،2، (ب) 1،2،3،4 (من أجل 1،2-ثنائي برومو البروبان)، (جـ) 3،2، (د) 2،4،3، (هـ) 1،3، (و) 2،4،3،5، (ز) 2،4، (ح) 3،1،5. **10.17** إشارة واحدة. **12.17** (أ) نيو بنتيل البنزين، (ب) بروميد إيزو البوتيلين، $(CH_3)_2CBrCH_2Br$، (جـ) كحول البنزيل، $C_6H_5CH_2OH$، **15.17** (أ) إتيل البنزين، (ب) 1،3-ثنائي برومو البروبان، (جـ) بروميد نظامي البروبيل. **16.17** (أ) ثالثي بوتيل الإيتر، (ب) ثنائي نظامي بروبيل الإيتر، (جـ) ثنائي إيزو بروبيل الإيتر. **20.17** (أ) 2-كلورو-2-متيل البوتان، (ب) 1-كلورو-3-متيل البوتان، (جـ) 1-برومو البنتان. **26.17** A مفروق، B مقرون. **27.17** غيّر التركيز. **29.17** (أ) كحول α-فنيل الإتيل، (ب) كحول β-فنيل الإتيل، (جـ) بنزيل متيل الإيتر. **31.17** (أ) $CH_3\cdot$، (ب) $CH_3\dot{C}HCH_3$، $CH_3CH_2\dot{C}HCH_3$، (جـ) $PhC\cdot$.

.1 (أ) $CHCl_2CHClCHCl_2$، (ب) $CH_2ClCCl_2CH_3$، (ج) $(CH_3)_2CHCH_2Br$، (د) $C_6H_5C(CH_3)_3$، (هـ) $C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$، (و) الانـدان  ، (ز) $C_6H_5CH_2CCl(CH_3)_2$ (فعلاً أو $C_6H_5C(CH_3)_2CH_2Cl$،

(ح) 1-متيل-1-فنيل حلقي البروبان، (ط) $C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br$، (ي) $CH_2ClCF_2CH_3$.

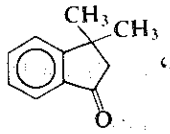
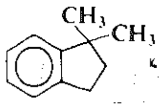
.2 (أ) $CH_2ClCHClCH_2Cl$، (ب) $(CH_3)_2CHCH_2Br$، (جـ) $CH_3CHClCH_2Cl$، (د) $CH_2{=}CHCH_2Br$، (هـ) حلقي الهكسن، (و) $CH_3CH_2CHBrCH_2Br$. **3.** X، مفروق-1،3-ثنائي برومو-مفروق-1،3-ثنائي متيل حلقي البوتان؛ Y، المماكب مقرون، مقرون. **4.** انظر جواب المسألة 10.15. **5.** المنح الالكتروني بوساطة زمر المتيل.

6. 1،2–ثنائي متيل حلقي البروبن. 7. انظر الفقرة 6.28. 9. B،  C, 

10. (أ) هـ هـ هـ هـ هـ، هـ هـ هـ أ أ أ؛ (ب) هـ هـ هـ هـ هـ أ؛ (جـ) هـ هـ هـ هـ أ أ، هـ هـ أ هـ هـ أ؛ (د) هـ هـ هـ هـ هـ، لا تغير؛ هـ هـ هـ أ أ أ، تتفرق إلى قمتين متساويتي المساحة. 11. (أ) H عند C–1، (ب) H الاستوائي تقع في منطقة الحقل المنخفض بالنسبة لـ H المحوري. 12. 82% استوائي - Br (الهيدروجين المحوري عند C–1). 14. (ب) $(CH_3)_3C^+$، $(CH_3)_2CH^+$. 16. (أ) 1–متيل حلقي البروبن، (ب) حلقي البروبن. 17. D،  . 18. (أ) R_3C^+، مستقر بتراكب المدار *p* فارغ مع السحابات الالكترونية π للحلقات. (ب) زمر المتيل متوضعة توضعاً غير متناظر، مستوي زمر المتيل والكربون المثلثي معامدان لمنصّف الحلقة. 19. E، 1،2،2–ثلاثي فنيل الإيتانول؛ F، 1،1،2–ثلاثي فنيل الإيتانول. استعمل اختبار H_2SO_4/CrO_3. 21. (أ) بروميد α–فنيل الإتيل، $C_6H_5CHBrCH_3$؛ (ب) ثالثي بنتيل البنزين، (جـ) بروميد ثانوي البوتيل. 22. (أ) 3،3–ثنائي متيل–1–البوتن، (ب) متيل حلقي البنتان، (جـ) مفروق–4–الأوكتن. 23. (أ) الكحول ثانوي البوتيلي، (ب) الكحول إيزو البوتيلي، (جـ) ثنائي إتيل الإيتر. 24. (أ) 2–إيتوكسي–الإيتانول، (ب) 3–متوكسي–1–البوتانول، (جـ) 2،5–ثنائي هيدرو الفوران، . 25. 2،4،4–ثلاثي متيل–2–البنتن. 26. G، 2–البوتين–1–ول. 27. H، *p*–إيتوكسي التولوين، بنزيل إتيل الإيتر؛ J، 3–فنيل–1–البروبانول. 28. الجيرانيول $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2OH$. 29. (أ) الجواب نفسه كما في المسألة 28، (ب) مماكبات هندسية، (جـ) في الجيرانيول، H– و CH_3– في وضع مفروق. 30. كاتيون الألليل الهجيني نفسه، يعطي البروميد نفسه.

الفصل 18

2.18 (أ) الحموض: الأسيتيك، البروبيونيك، ونظامي البوتريك، (ب) حمض الأديبيك. 3.18 (أ) 1، (ب) 1، (جـ) 1، (د) 2 (كلاهما فعال)، (هـ) 2، (و) لا تغيّر. 4.18 تشكل السيمي كربازون عكوسي: التحكم بالسرعة مقابل التحكم التوازني. 6.18 طريقة ويليامسون في اصطناع الإيترات، (ب) الأسيتالات (الحلقية). 13.18 تفاعل كانيزارو الداخلي (المتقاطع). 19.18 $1HIO_4$، أ، ب، جـ، هـ؛ $4HIO_4$ و، ز؛ لا يحدث تفاعل، د. 20.18 A، $(CH_3)_2C(OH)CH_2OH$؛ B، 1،2–حلقي الهكسان ديول؛ C، 2–هيدروكسي–حلقي الهكسانون؛ D، $HOOCCHOHCHOHCOOH$؛ E، $HOCH_2CHOHCHOHCH_2OH$؛ F، $HOCH_2CHOHCOCHO$؛ G، $HOCH_2(CHOH)_4CHO$.

5. (أ) كانيزارو، (ب) كانيزارو «متقاطع». 12. (أ) حذف مضاد. 13. A،  ؛ B، 

C، $PhC(CH_3)_2CH_2CH_2OH$. 14. انظر الشكل 7.34، الفقرة 14.34. 15. كيتال حلقي. 19. انتقال الهيدريد من Ph_2CHO^- إلى PhCHO الفائض. 21. الألدهيد المبرتن هو الالكتروفيل، الرابطة المزدوجة هي النوكليوفيل.

.22 Q، 2،4،6،8–رباعي متيل النونان الفعال؛ R، ميزو–2،4،6،8–رباعي متيل النونان. .24 $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCHO$، الستيرال a (H و CH_3 في الموقع المفروق)، الستيرال b (H و CH_3 في الموقع المقرون). **25**. الكارفوتان أسيتون، 5–إيزوبروبيل–2–متيل–2–حلقي الهكسن–1–ون. **27**. عثة خشب الشوح — دوغلاس، (Z)–6–هيني كوزن–11–ون. **28**. عثة توت العليق، (Z)–أسيتات–9–دوديسن–1–يل. **29**. مكون واحد من الغوسيبلور، أسيتات (Z7،Z11)–7،11–هكساديكاديئن–1–يل. **30**. (أ) 2–البوتانون، (ب) إيزو بوتر ألدهيد، (جـ) 3–البوتن–2–ول. **31**. (أ) 4–الهبتانون، (ب) 3–الهبتانون، (جـ) 2–الهبتانون. **32**. (أ) 2–البنتانون، (ب) إيزوبروبيل متيل الكيتون، (جـ) إتيل متيل الكيتون. **33**. P، بارا ميتوكسي بنز ألدهيد؛ Q، بارا ميتوكسي أسيتوفينون؛ R، إيزوبوتيروفينون. **34**. S، ستيرونيللال، 3،7–ثنائي متيل–6–أوكتنال، $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CHO$.

الفصل 19

1.19 91 عند 110°س، 71 عند 156°س، يحدث الاتحاد حتى في الطور البخاري، يتناقص مع ازدياد درجة الحرارة. **2.19** (ب) حمض 2–متيل الديكانويك، (جـ) حمض 2،2–ثنائي متيل دوديكانويك، (د) نظامي أكتيل مالونات الإتيل، $n\text{–}C_8H_{17}CH(COOEt)_2$. **3.19** (ب) حمض 2–متيل البوتانويك. **4.19** (أ) حمض بارا برومو البنزويك؛ (ب) حمض بارا برومو فنيل الأسيتيك. **6.19** انظر الفقرة 1.21. **7.19** (أ) $F > Cl > Br > I$، (ب) سحب الكتروني. **12.19** لمنع توليد HCN. **17.19** (أ) ثنائي إستر حلقي، (ب) أنهيدريد حلقي، (جـ) انظر الفقرة 7.31. **19.19** حمض أورتو كلورو البنزوئيك. **20.19** (أ) 103، (ب) حمض إيتوكسي الأسيتيك، **21.19** (أ) اثنان، 83؛ (ب) N.E = الوزن الجزيئي / عدد الهيدروجينات الحمضية في الجزيء؛ (جـ) 70، 57. **22.19** كربونات الصوديوم.

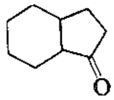
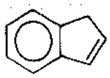
.7 لا يحدث تفاعل، و، ح، ل، ن، س، ع. **19**. A و B، حمض أريترو– وتريو–2،3–ثنائي برومو البوتانويك؛ C، ميزو–$HOOCCHOHCHOHCOOH$؛ F، مقرون– $HOOCCH_2\underset{CH_2}{CH\text{—}CH}CH_2COOH$. **20**. G، $HC\equiv C\text{–}MgBr$؛ J، $OHCCH_2COOH$. **24**. حمض التروبيك، $C_6H_5CH(CH_3)(CH_2OH)COOH$؛ حمض الأتروبيك، $C_6H_5C(=CH_2)COOH$؛ حمض الهيدروتروبيك، $C_6H_5CH(CH_3)\text{–}COOH$؛ حمض الأتروبيك، $C_6H_5C(=CH_2)COOH$؛ حمض الهيدروتروبيك $C_6H_5CH(CH_3)\text{–}COOH$. **25**. (أ) $CH_3CHClCOOH$، (ب) $ClCH_2COOCH_3$، (جـ) $BrCH_2COOCH_2CH_3$، (د) $CH_3CH_2CHBrCOOH$، (هـ) $CH_3CH_2OCH_2COOH$.

.27 (أ) حمض الكروتونيك، (ب) حمض الماندليك، (جـ) حمض بارا نترو البنزوئيك.

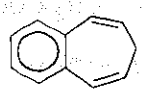
الفصل 20

3.20 (أ) مقرون الحمض: الحمض الوحيد الذي يستطيع تشكيل أنهيدريد حلقي. **4.20** G، النفتالين. **5.20** المنتج النهائي 1–فنيل الفتالين. **7.20** حمض أورتو (بارا تولويل) البنزوئيك. **8.20** المنتج، $o\text{–}HOOCC_6H_4COOR$، يملك «مقبضاً» حمضياً. **12.20** (أ) إستر حلقي مزدوج، (ب) متعدد إستر حلقي خطي بتفاعل بلمرة حلقية (الفقرة 7.31).

15.20 أساسية الزمرة المغادرة $NH_2^- > OR' > RCOO^- > Cl^-$. 16.20 البنيـة II في الفقـرة 17.20. 20.20 (أ) حمـض الفورميـك. 21.20 1-الأوكتاديكـانول و1-البوتـانول. 24.20 خطـي: الكربـون-*sp*. 25.20 البولـة، $CaCO_3$، NH_3. 26.20 (ب) إضافة نوكليوفيلية. 27.20 (أ) RCOCl؛ (ب) $RCOO^-NH_4^+$، $RCONH_2$، RCN، أميدات منخفضة الوزن الجزيئـي، أمينــات؛ (جــ) $RCOO^-NH_4^+$؛ (د) $(RCO)_2O$؛ (هــ) RCOOR′. 28.20 (أ) 102، (جــ) 4، (د) لا. 29.20 (أ) اثنان، 97، (ب) S.E = الوزن الجزيئي / عدد الزمر الإسترية لكل جزيء، (جـ) 297.

1.(ب) يحتوي علـى حلقـة عطريـة، (جـ) إسترات ثنائيـة. 2. لا يحـدث تفـاعل: و،ك. 3. لا يحـدث تفـاعل: و،ك. 10.(أ) $HOCH_2CH_2CH_2CONH_2$، (ب) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$، (جــــــــ) $HOCH_2CH_2CH_2COOEt$. 11. الخطـوة الثـــانية هجـوم S_N2 بوسـاطـــة أنيـون البـنزوات. 16. A، مـيزو؛ B، راسـيمي. 17. C، CO_3^{2-}؛ D، $C_2H_5OCONH_2$؛ K، 1-إندانون ؛ M، إندين ؛ O، مفروق-2-متيل حلقي الهكسانول. 18. انظر الفقرة 12.34. 20. (أ) أسيتات الإتيل، (ب) حمض ميتـا الأكريليـك، (جـ) فنيـل الأسيت أميـد. 21. (أ) نظامي بروبيـل الفورمـات، (ب) بروبيونـات المتيـل، (جــ) أسـيتات الإتيـل. 22. بارا-ميتوكسـي البـنزوات. 23. أسـيتات إيـزو البروبيل، 24. (أ) ميتـا أكريـلات نظـامي البوتيل، (ب) أسيتات حلقي الهكسيل، (جـ) فورمات ثنائي الإتيل. 25. SS، أسيتات البنزيل؛ TT، فنيل أسيتات المتيل؛ UU، حمض هيدرو السيناميك $PhCH_2CH_2COOH$. 26. VV، أسيتات الفينيل.

الفصـل 21

1.21 III، تتوضع الشحنة السالبة عند الأكسجين، الذرة القادرة على احتضانها بصورة أفضل. 3.21 ترتيب تنـاقص عـدم توضع الشحنة السالبة للأنيون. 5.21 تشكيل الكربانيون هو المرحلة المعينة لسرعة التفاعل: البرومـة، الرسـمزة، التبـادل D/H. 6.21 (ب) من الصعب توليد شحنة سالبة ثانية. 7.21 يتوقع أن تكون الرسمزة أسرع مرتيـن مـن سـرعة الإبـدال. 8.21 (أ) يجري التفاعلات عبر الخطوة البطيئـة نفسـها (2)، تشـكل الإينـول. 9.21 (أ) HSO_4^-، (ب) H_2O أو D_2O. 13.21 تراكب المدار π لـ C=C و C=O. (قـارن الشـكل 4.11). 16.21 (أ) الهيدروجيـن-γ سـيكون حمضيـاً. 19.21 حـذف 1 — و 2 — البوتـــن. 22.21 A، $Ph_3P=CHOPh$؛ B، $C_2H_5C(CH_3)=CHOPh$؛ C، $C_2H_5CH(CH_3)CHO$؛ الطريق العـام إلى الألـدهيـدات. 23.21 D، 1-فنيل حـلقي البنتن؛ E، $Ph_3P=CHCH_2CH=PPh_3$؛ F، 

25.21 (أ) يقود تكاثف كلايزن الداخلي جزيئي إلى التحلق، (ب) 2-كربـاتوكسي حلقي الهكسانون، (جــ) 2،5-ثنـائي أوكسو حلقي هكسـان-1،4-ثنـائي كربوكسـيلات الإتيـل. 27.21 (ب) 2،4-الهكسـان ديـون، (جــ) 1،3-فنيـل-1،3-البروبـان ديـون (ثنـائي بـنزويل الميتـان)، (د) (EtOOCCO) -2 حلقـي الهكســانون. 28.21 (أ) PhCOOEt و $PhCH_2COOEt$، (ب) EtOOCCOOEt وغلوتارات الإتيل، (جـ) فتالات الإتيل و CH_3COOEt.

1. (هــ) ألليـل البـنزين. 2. (هــ) متيلـين حلقـي الهكسـان. 3. لا يحـدث تفـاعل، (م) $PhCH=CHCH=CH_2$، (ن) PhCH=CHOPh، (س) $PhCH_2CHO$. 6. كلها تكاثفات كلايزن. في (هـ) و (ط): تكاثفان متتاليان.

7. لا : مردود ضئيل ملوث بمنتجات أخرى. **12**. يعطي مزيجاً من منتجات ألدولية. **13**. تكاثف ألدولي ثلاثي متبوع بتفاعل كانيزارو متقاطع. **15**. 1،5–حلقي الأوكتاديئن. **16**. الالكتروفيل هو ألدهيد مبرتن، النوكليوفيل هو إينول. **17**. تكاثف ألدولي رجعي (عكوسي retro). **19**. ثنائي هيدرو الستيرال $(CH_3)C{=}CHCH{=}CHC(CH_3){=}CHCHO$، يتشكل بالتكاثف الألدولي على الكربون–γ للألدهيد غير المشبع–α, β.

20. $CH_3COCH_2COOEt + CH_3MgI \longrightarrow CH_4\uparrow + (CH_3COCHCOOEt)^{-}Mg^{2+}I^{-}$. **21**. (أ) الفيرومون هو أسيتات (E11,Z9)–9،11–تترا الديكاديئن–1–يل، (ب) C هو مزيج من اللامتخايلين Z و E. **22**. البومبيكول، (Z12,Z10)–10،12–الهكساديئن–1–ول. **23**. (ب) C=C مترافقة مع C=O الثانية، (جـ) ارتباط هيدروجيني داخلي جزيئي. **24**. (أ) a، إينول CH_3–؛ b، كيتو CH_3–؛ c، كيتو CH_2–؛ d، إينول CH=–؛ e، إينول OH–. النسب b:a و c:2d متساوية (5.5 و 5.6) وتبين 85% إينول. (ب) الجميع إينول، ترافق مع الحلقة.

الفصل 22

2.22 $R:^{-}$ تخضع لانقلاب سريع. **8.22** إعادة الترتيب هي داخلي جزيئي. **9.22** N_2 هي زمرة مغادرة. **10.22** تذهب مع الاحتفاظ، حيث أن الحمض الأميني المقرون وحده يستطيع تكوين اللاكتام.

6. (أ) بوتريسين، 1،4–ثنائي أمينو البوتان، (ب) الكادافيرين، 1،5–ثنائي أمينو البنتان. **8**. NH_3، OBr^{-}، H^{+}. **9**. شفع من المتخايلات، أ، جـ؛ مركب واحد غير فعال، ب. **11**. C، $CH_3CH_2CH_2NH_2$. يعطي اصطناع جابريل الأمينات °1 خالية من °2 و °3. **12**. (أ) مشابهة إعادة ترتيب هوفمان، تكون فيها $R'COO^{-}$ زمرة مغادرة بدلاً من X^{-}.

الفصل 23

2.23 $(CH_3)_3{}^{+}N{:}^{-}BF_3$). **7.23** الهجوم على كربون الأسيل أقل إعاقة فراغية من الهجوم على الكبريت، السلفونات زمرة مغادرة أفضل من الكربوكسيلات. **8.23** الأمين الحر أكثر فعالية. **10.23** الزمر المغادرة $Cl^{-} > H_2O > OH^{-}$. **14.23** (أ) السحب الالكتروني يجعل أيون الديازونيوم أكثر الكتروفيلية. **17.23** (أ) ′2–برومو–4–هيدروكسي3،′4–ثنائي متيل آزو البنزين. **19.23** (أ) المركب المجهول هو °2، (ب) إفصل ثم حمض المحلول المائي.

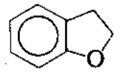
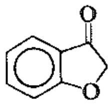
13. انظر الفقرة 7.31، (ب) حلمهة حمضية للرابطة الأميدية. **15**. تتحول الزمرة المغادرة الفقيرة (OH^{-}) إلى زمرة مغادرة جيدة (Ots^{-}). **16**. تفاعل PhN_2^{+} مشابه للآلية S_N1؛ تفاعل $p\text{-}O_2NC_6H_4N_2^{+}$ مشابه للآلية S_N2. **20**. A، PhCONHPh؛ B، $PhNH_2$؛ C، PhCOOH؛ (جـ) حلقي الهكسانون. **21**. الكولين $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3{}^{+}OH^{-}$، الأسيتيل كولين $CH_3COO\text{–}CH_2CH_2N(CH_3)_3{}^{+}OH^{-}$. **22**. النوفاكايين $p\text{-}H_2NC_6H_4COOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$. **23**. G، *N*–متيل–*N*–فنيل–*p*–تولوأميد. **24**. T، 1،3،5،7–حلقي الأوكتاتترائن. **25**. حمض البانتوتينيك $HOCH_2C(CH_3)_2CHOHCONHCH_2CH_2COOH$. **26**. Z، $PhNH_3{}^{+}Cl^{-}$. **27**. (أ) كاتيون نظامي البوتيل. **28**. (ب) 2–متيل–2–البوتن، 2–متيل–1–البوتن، كحول ثالثي البنتيل. **29**. (أ) نظامي بوتيل الأمين، (ب) N–متيل الفورم أميد، (جـ) ميتا–الأنيسيدين. **30**. (أ) α–فنيل إتيل الأمين، (ب) β–فنيل إتيل الأمين، (جـ) بارا–التوليدين.

31. (أ) حلقي هكسيل الأمين، (ب) 4–متيل البيبيريدين (انظر الفقرة 14.22)، (جـ) 4–إتيل البيريدين (انظر الفقرة 1.30). **32.** AA، بارا–إيتوكسي الإنيلين؛ BB، N–إتيل بنزيل الأمين؛ CC، كيتون ميشلر، *p*, *p′*–مثنى (ثنائي متيل أمينو) البنزوفينون.

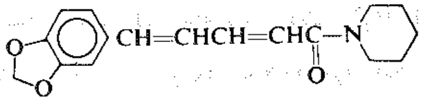
الفصل 24

1.24 رابطة هيدروجينية داخلي جزيئي في المماكب أورتو غير متأثر بالتمديد. **4.24** البنزين، البروبيلين، HF. **5.24** إذا جرى التفاعل (2) (في الفقرة 5.24) فإنه يكون لاعكوسياً؛ من وجهة نظر تأثير المبادل، عندئذ، (2) و (3) تفاعلان متناغمان. **6.24** (أ) بارا–متيل البنز ألدهيد يتشكل بهجرة H، بارا–الكريزول (والفورم ألدهيد) بهجرة بارا–التوليل، (ب) H يهاجر أسرع نوعاً من من بارا–التوليل. **7.24** H يهاجر أسرع نوعاً ما مـن الألكيل. **8.24** زمرة R تخضع للإنزياح –2،1، مع احتفاظ بالتشكيل، من البور إلى الأكسجين في مركب متوسط $R_3B{-}OOH$، مع إزاحة لـ OH^-. **10.24** بنزوات بارا–برومو الفنيل، $p{-}BrC_6H_4OOCC_6H_5$. **12.24** (أ) تنزاح زمرة SO_3H– بكواشف الكتروفيلية، في هذه الحالة بوساطة أيون نترونيوم. **13.24** سلفنة عكوسة: سرعة مقابل التحكم بالتوازن. **14.24** الفينول HONO، 7 - 8°س، HNO_3. **16.24** (أ) أيون السلفات أساس ضعيف، وهو زمرة مغادرة جيدة، (ب) السلفونات الألكيلية. **20.24** N.E.

5. لا يحدث تفاعل: ب، جـ، و، ن. **6.** يحدث التفاعل فقط مع: جـ، ع، ص، ق، ر، ش. **7.** يحدث التفاعل فقط مع: جـ، ح، ط، ي، ك، ل، ن. **8.** $CH_3CO(CH_2)_4CH_2OH$، يتشكل بهجر كربون الحلقة. **15.** (ب) بارا–متوكسي الفينول والبنزوفينون، الفينول وبارا–كلورو البنزوفينون. **19.** الفيناسيتين، $p{-}CH_3CONHC_6H_4OC_2H_5$؛

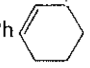
الكوماران  ؛ 3–الكومارانون  ؛

الكارفاكرول، 5–إيزو بروبيل–2–متيل الفينول؛ التيمول، 2–إيزوبروبيل–5–متيل الفينول؛ الهكسيترول، 3،4–مثنى (بارا–هيدروكسي فنيل) الهكسان. **21.** يهاجر الفينيل بصورة سائدة، معطياً الأديب ألدهيد، غالبيتها تقوم بالتكاثف الألدولي إلى حلقي البنتن–1–كربوكسالدهيد. **22.** الأدرينالين، 1–(3،4–ثنائي هيدروكسي فنيل)–2–(N–متيل أمينو) الإيتانول. **23.** فيللاندرال، 4–إيزو بروبيل–3،4،5،6–رباعي هيدرو البنزألدهيد. **24.** Y، ميتا كريزول. **25.** Z، بارا ألليل الأنيسول؛ AA، بارا بروبنيل الأنيسول. **26.** BB، ساليسيلات إيزو البروبيل. **27.** كافيبيتول، 2–ميتوكسي–5–ألليل الفينول.

28. البيبيرين  . **29.** الهوردينين، $p{-}HOC_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_2$

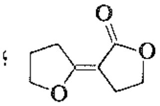
أو $p{-}HOC_6H_4CH(CH3)N(CH_3)_2$ (فعلياً المركب الأول). **30.** α–التربينول، 2–(4–متيل–3–حلقي الهكسنيل)–2–البروبانول. **31.** كحول الكونيفيريل، 3–(4–هيدروكسي–3–ميتوكسي فنيل)–2–البروبن–1–ول. **32.** (أ) UU، كيتال ولاكتون. **33.** AAA، بيبيرونال؛ BBB، فانيلين؛ CCC، أوغينول؛ DDD التيمول؛ EEE، إيزو أوغينول؛ FFF، سافرول.

الفصــل 25

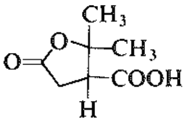
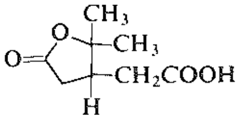
3.25 (أ) بنزال مالونات الإتيل، $PhCH{=}C(COOEt)_2$. **4.25** (ب) حمض حلقي هكسيليدين الأسيتيك. **6.25** استبدال نوكليوفيلي (S_N2)؛ $1° > 2° >> 3°$ (أو لاشيء)، لا تستعمل هاليدات الأريل. **7.25** (أ) $CH_3COCH_2CH_2COOH$، حمض γ-كيتو، (ب) $PhCOCH_2COCH_3$، $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$، كلاهما ثنائي كيتونات. **9.25** B، $EtOOCCOCH(CH_3)COOEt$. **11.25** (أ) النهاية المشحونة تفقد CO_2. **12.25** تعطي أنيوناً مستقراً نسبياً، $2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2{:}^-$. **15.25** تعطي أنيوناً مستقراً نسبياً، $PhC{\equiv}C{:}^-$. **17.25** E، PhCOOEt. **21.25** G،

2-بنزال حلقي البنتانون؛ K، 3-فنيل-2،2-ثنائي متيل البروبانول.

3. حلقي البنتانون. **4.** C، حمض1،3-حلقي الهكسان ثنائي الكربوكسيليك؛ F، حمض 1،4-حلقي الهكسان ثنائي كربوكسيليك؛ H، حمض السكسنيك؛ J، 1،2-حلقي البوتان ثنائي كربوكسيليك. **5.** K، 1،5-الهكساديين؛ O، حمض 2،5-ثنائي متيل حلقي البنتان كربوكسيليك. **7.** (ب) تكاثف ألدولي داخلي جزيئي؛ (د) يعطي 3-متيل-2-حلقي الهكسن-1-ون. **11.** (أ) تكاثف كلايزن الرجوعي (العكوسي). **13.** S، 1-فنيل-3-النونانون. **14.** U هو 9-BBN.

16. V،  ؛ W، $ClCH_2CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_2Cl$.

17. نيروليدول، $RCH_2C(CH_3)(OH)CH{=}CH_2$. **18.** مينتون، 2-إيزوبروبيل-5-متيل حلقي الهكسانون. **19.** حمض الكامفورونيك $HOOCCH_2C(CH_3)(COOH)C(CH_3)_2COOH$.

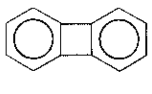
20. حمض التيريبيك،  حمض الترينيليك، 

21. QQ، 3-هيدروكسي نونانوات الإتيل.

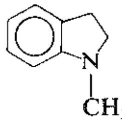
الفصــل 26

1.26 (أ) انظر جواب المسألة 11.15، (ب) انظر الفقرة 19.15. **3.26** (ب) استبدال نوكليوفيلي عطري، (جـ) سحب الكتروني.

1. لا يحدث تفاعل: ب، جـ، د، هـ، و، ز، ك، ل، ن، س. **2.** لا يحدث تفاعل: ح، ط ، ي، ك، م، ن، س. **5.** (س) $C_6H_6 + HC{\equiv}CMgBr$. مزائج راسيمية: و، ح، ك. فعالة ضوئياً: ن. **11.** تأثير تحريضي $p < m << o$. **12.** $-N_2^+$ تنشط الجزيء تجاه الاستبدال النوكليوفيلي. **13.** (أ) 28، N_2؛ 44، CO_2؛ 76، بنزين C_6H_4؛ 152، بيفينيلين



بيفنيلين

، (ب) حمض الانترانيليك. **14.** رباعي فنيل الميتان. **16.** 

17. $Ar^{\ominus} + Ar'{-}Br \rightleftharpoons Ar{-}Br + Ar'^{\ominus}$. الكربانيونات فقط بشحنة سالبة في الموضع أورتو بالنسبة للهالوجين.

الفصل 27

2.27 A، $PhCH_2CH_2CHO$؛ B، $PhCH_2CH_2CH_2OH$؛ C، $PhCH{=}CHCH_2OH$.

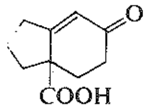
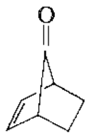
4.27 (د) $\sim CH_2C(CH_3)(COOMe)\sim$ لوسايت، بليكسيغلاس؛ $\sim CH_2CH(COOMe)\sim$ أكريلويد؛ $\sim CH_2CH(CN)\sim$ أورلون

7.27 كلها أقل استقراراً من I. **8.27** أميد. **9.27** تفاعلا إضافة نوكليوفيلية متتابعان. **10.27** تفاعلا إضافة نوكليوفيلية متتابعان. **11.27** B، $CH_3CH(COOH)_2$؛ D، حمض δ-كيتو الكبروئيك؛ E، $CH_3COCH_2CH_2CH(COOEt)_2$؛ F، $PhCH(CH_3COPh)_2$؛ H، $H_2C{=}CHCH(COOH)CH_2CH_2COOH$؛ I، $EtOOCCH{=}C(COOEt)CH(COOEt)COCH_3$؛ J، $HOOCCH{=}C(COOH)CH_2COOH$.

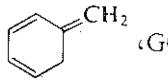
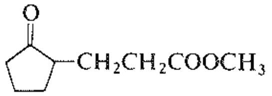
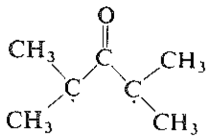
12.27 (أ) K، $H_2C{=}C(COOEt)_2$؛ (جـ) حمض الغلوتاريك. **16.27** (جـ) لا يستطيع تشكيل أيونات إيمينيوم. **17.27** 1،4-ثنائي فنيل-1،3-البوتاديئن + أنهيدريد المالئيك؛ 1،3-البوتاديئن + 2-حلقي البنتنون؛ 1،3-البوتاديئن (2 مول). **18.27** (أ) 3-إيتوكسيد-1،3-البنتاديئن + بارا-البنزوكينون؛ (ب) 5-ميتوكسي-2-متيل-1،4-البنزوكينون + 1،3-البوتاديئن. **19.27** هذه حالة واحدة يكون فيها «الإينول» أكثر استقراراً من «الصيغة الكيتونية». **20.27** (أ) سهولة الأكسدة، (ب) سهولة الإرجاع. **21.27** بارا-نتروزو الفينول يخضع للتوتوميريا الكيتوإينولية معطياً أحادي الأوكسيم.

3. (أ) $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)CH(CN)COOC_2H_5$، (و) $CH_3COCH_2C(CH_3)_2CH(COOEt)COCH_3$، (ح) $(EtOOC)_2CHCH_2CH(COOEt)_2$، (ي) $O_2NCH_2CH_2CH_2COOMe$، (ل) $O_2NC(CH_2CH_2CN)_3$، (م) $Cl_3CCH_2CH_2CN$. **5.** A، $(EtOOC)_2CHCHPhCH_2COCH_2CHPhCH(COOEt)_2$؛ B، $(EtOOC)_2CHCHPhCH_2COCH{=}CHPh$؛ C، 4،4-ثنائي-كاربتوكسي-3،5-ثنائي فنيل حلقي الهكسانون. **7.** (د) 4-أسيتيل حلقي الهكسن، (ز) 5-نترو-4-فنيل حلقي الهكسن. **8.** (أ) 1،3،5-الهكساتريئن + أنهيدريد المالئيك، (ب) 1،4-ثنائي متيل-1،3-حلقي الهكساديئن + أنهيدريد المالئيك، (جـ) 1،3-البوتاديئن + بنزال الأسيتون، (د) 1،3-البوتاديئن + حمض الأسيتيلين ثنائي كربوكسيليك، (هـ) 1،3-حلقي البنتاديئن + بارا-البنزوكينون، (و) 1،1′-ثنائي حلقي الهكسنيل (انظر المسألة 7(ب) + 1،4-النفتوكينون (انظر المسألة 7(ح)، (ز) 1،3-حلقي البنتاديئن + الكروتون ألدهيد، (ح) 1،3-حلقي الهكساديئن + متيل فينيل الكيتون، (ط) 1،3-حلقي البنتاديئن (2 مول). **9.** إضافة مناضدة. **10.** (أ) مزيج راسيمي، (ب) ميزو، (جـ) 2 ميزو (د) ميزو. **13.** N، غليسر ألدهيد؛ P، حمض الأكونيتيك $HOOCCH{=}C(COOH)CH_2COOH$؛ R، حمض ثلاثي كرباللليك $HOOCCH(CH_2COOH)_2$؛ S، «تتراسيكلون»، رباعي فنيل حلقي البنتاديئينون؛ U، أنهيدريد رباعي فنيل الفتاليك؛

W، خماسي فنيل البنزين؛ BB، $(CH_3)_2C(CH_2COOH)_2$؛ DD، $CH_3CHOHC\equiv CCH_3$؛ EE $CH_3COC\equiv CCH_3$؛ FF، أسيتيل أسيتون؛ GG،

$(CH_3)_2C=CHCOOH$ (هيكل الإيزوبرين)؛ JJ، $HOOCCH=C(CH_3)CH_2COOH$؛ MM،  ؛ QQ،  ؛ RR، $CH_3CONHC(COOC_2H_5)_2CH_2CH_2CHO$؛

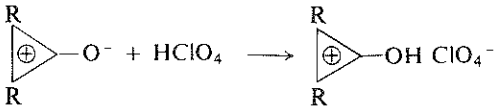
VV، $CH_3CONHC(COOC_2H_5)_2CH_2(CH_2)_2CH_2NHCOCH_3$؛ XX، $NCCH_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$؛ BBB، $^+H_3NCH_2(CH_2)_2CHClCOO^-$. **14.** IV هو الصحيح. **15.** $C_6H_5CH(C_2H_5)CH_2COCH_3$، 4-فنيل-2-الهكسانون.

17. GGG،  **18.** KKK،  **19.** (ب) 

المركب المتوسط. **21.** أراين aryne متوسط: أنيون حلقي البنتاديئنيل منزوع الهيدروجين. **22.** الإضافة لمايكل، ثم الإضافة للكربونيل، وأخيراً استبدال نوكليوفيلي داخلي جزيئي.

الفصل 28

1.28 أولاً كاتيون أحادي؛ ثم كاتيون ثنائي عطري مع الكترونين π. **2.28** (أ) عطري مع الكترونين π:

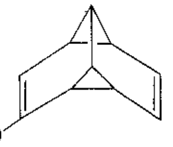


3.28 (أ) إغلاق بالتدوير بالاتجاه نفسه (con)؛ I أو III ← مفروق؛ II ← مقرون؛ (ب) فتح بالتدوير المتعاكس (dis)؛ I أو III ← مقرون؛ II ← مفروق. **4.28** (أ) ψ_1: الكترونان π، (ب) 4n+2؛ تدوير في الاتجاه نفسه con (حراري)، (جـ) 4n، تدوير في الاتجاه نفسه con (حراري)، (د) كاتيون، 4n، تدوير في الاتجاه نفسه (حراري). **5.28** (أ) فتح بالتدوير المتعاكس dis، (ب) إغلاق بالتدوير المتعاكس dis، (جـ) إغلاق بالتدوير المتعاكس، فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه، إغلاق بالتدوير المتعاكس، (د) فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e4)، إغلاق بالتدوير المتعاكس (e6)، (هـ) فتح الكاتيون بالتدوير المتعاكس (e2)، بعد ذلك الاتحاد مع الماء، (و) كيتون مبرتن مثل كاتيون البنتاديئنيل مع أربع الكترونات π، إغلاق بالتدوير في الاتجاه نفسه. **6.28** عبر حلقي البوتن، بإغلاق وفتح بالاتجاه نفسه. **7.28** (أ) مقرون-3،6-ثنائي متيل حلقي الهكسن؛ [4 + 2]؛ (جـ) تكون الزمر الفنيلية في موضع مقرون بالنسبة لبعضها (الإضافة المناضدة) وفي موضع مقرون بالنسبة للجسر الأنهيدريدي (تفاعل داخلي اندو)؛ د، هـ، و، كلها رباعي متيل حلقي البوتنات؛ في D، تكون زمرة متيل في موضع مفروق بالنسبة للزمر الثلاثة الأخرى. **8.28** (أ) ديلز - ألدر، ديلز - ألدر الرجوعي، (ب) داخلياً (اندو) وليس خارجياً (إيكزو). **9.28** (أ) [4 + 2]، وليس [6 + 2]،

(ب) مناضد، مناضد [2 + 2] كيميائي ضوئي (داخلي جزيئي)، (جـ) مناضد، مناضد [6 + 4]، (د) مناضد، مناضد [8 + 2]، مناضد، مضاد [14 + 2]. **10.28** (أ) مناضد، [5،1]–H لكل من وجهي الكربون المثلثي، (ب) [5،1]–D أو [3,1]–D أو [7،1]–D، (جـ) [3،1]–C (مناضد) مع انقلاب C المهاجر.

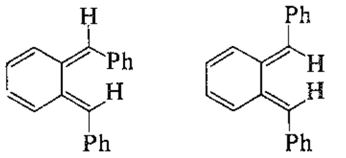
1. (أ) الفينولات؛ لا، بنية ثنائية قطب عطرية بستة الكترونات π (قارن مع جواب المسألة 2.28)؛ (د) رابطة هيدروجينية داخلي جزيئي. **2.** (أ) فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e4)، مناضد [5،1]–H، (ب) فتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e4)، غلق بالتدوير المتعاكس (e6)، (جـ) [7،1]–C مناضد وغلق بالتدوير المعاكس (e4)، مناضد [7،1]–H، (د) مناضد، مناضد [4 + 4]؛ مناضد، مناضد [4 + 2] رجوعي (يعتقد أنه حراري)؛ (هـ) كاتيون ألليلي الكترونان π يعاني إضافة حلقية [4 + 2]، متبوعة بفقدان بروتون؛ (و) جسر يسير حول الحلقة في سلسلة من الانزياحات المناضدة [5،1]–C؛ (ز) إضافة حلقية مناضدة [4 + 2] داخلي جزيئي. **3.** (أ) A، مفروق-7،8-ثنائي ألكيل-مقرون،مقرون،مقرون-حلقي-الأوكتا-1،3،5-تريئن، (ب) C، $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)C({=}CH_2)C(CH)_3{=}CH_2$، (جـ) D، 9-إتيل-9-متيل-مفروق،مقرون،مقرون،مقرون،مقرون-حلقي النونا-1،3،5،7-تترائن؛ الإغلاق بالتدوير المتعاكس يجري بالتدويرين الممكنين كليهما، (د) E، مقرون-ثنائي حلقي[0.2.5]-النونا-8-ئن؛ F، مقرون،مفروق-حلقي النونا-1،3-ديئن G، مفروق-ثنائي حلقي [0.2.5] النونا-8-ئن. **4.** فتح الحلقة بالتدوير في الاتجاه نفسه والمسموح به تناظرياً مستحيل على أسس هندسية في حالة المركبات ثنائية الحلقة؛ من المحتمل ألا يكون التفاعل متناغماً **5.** K، مقرون-ثنائي حلقي [0.2.4]-الأوكتا-2،4-ديئن؛ L، منتج الإضافة من ديلز ـ ألدر يعاني تفاعل ديلز ـ ألدر الرجوعي. **6.** (أ) [2،1] إنزياح سيغماتروبي مناضد؛ الهيكل π هو كاتيون جذري فينيلي؛ HOMO هو π؛ يتنبأ عن الاحتفاظ في الزمرة المهاجرة، (ب) الهيكل π هو كاتيون جذري ديئني؛ HOMO هو ψ_2، يتنبأ عن الانقلاب في الزمرة المهاجرة.

7. ممنوع تناظرياً. **8.**



. **9.** (أ) الإضافة الحلقية [4 + 2] للبنزاين والديئن؛ (ب) الإضافة الحلقية الحرارية ممنوعة تناظرياً؛ التفاعل ليس متناغماً، يعتقد أنه عبر الجذر الثنائي.

10.



. **11.** (أ) ميزو ثنائي البروميد VII-المقرون (الشكل 26.28)؛ ثنائي البروميد الراسيمي يعطي VII-المفروق؛ VII-المقرون يحتوي على أربعة هيدروجينات أوليفينية غير متكافئة؛ VII-المفروق يحتوي على شفعين متكافئين. **12.** (أ) M و N، مماكبات موضعية، كلاهما من الإضافة الخارجية (إيكزو) المناضدة؛ O و P، مماكبات موضعية؛ (ب) تفاعل ديلز ـ ألدر الرجوعي. **13.** (أ) (ترقيم من اليسار إلى اليمين في الشكل 19.28). تراكب بين الانتفاخ C-3 في الديئن والانتفاخ C-3 في الـ «ئن»، ذرات الكربون التي لا تتشكل الروابط معها؛ (ب) الانتفاخات الموافقة لتلك الواردة في البند (أ) هي من أطوار مختلفة.

.14 (أ)

(ب) الحلحلة الزئبقية solvomercuration الداخلي جزيئي ممكنة فقط في حالة المماكب المقرون. **15**. (أ) فتح حلقة بالتدوير في الاتجاه نفسه مسموح حرارياً (4e) يمكن أن يعطي مقرون،مقرون،مفروق-حلقي الهكسا-1،3،5-ترين المجهد والمستحيل، (ب) [1،3]-H المضاد والمسموح مستحيل على أسس هندسية. **16**. (أ) فتح الحلقة بالتدوير في الاتجاه نفسه (e6)؛ [1،7]-H المضاد؛ (جـ) الإغلاق بالتدوير في الاتجاه نفسه (e6)؛ (د) الفتح بالتدوير في الاتجاه نفسه (e6). **17**. (أ) عبر مقرون،مقرون،مقرون،مقرون،مقرون-حلقي الديكا-1،3،5،7،9-البنتاديئن؛ (ب) 10 الكترونات π توافق قاعدة هيوكل ولكن من الواضح أنها غير مستقرة لأسباب فراغية.

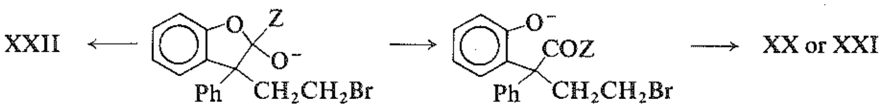
الفصل 29

2.29 المركب المتوسط هو α-لاكتون. **4.29** يقدم Br- المفروق وI- المفروق مساعدة الجوار.

4. يعطي المماكبان المقرون والمفروق المركب المتوسط أيون البرومونيوم نفسه. يعطي الهجوم على أيون البرومونيوم الحلقي من الخلف ثنائي البروميد المفروق. **7**. الديسبارلور (*S*,8,*R*7)-7،8-إيبوكسي-2-متيل الأوكتاديكان. **9**. مساعدة بوساطة الالكترونات π لإعطاء المركبات المتوسطة الآتية (في (ب) يمكن أن تكون أيوناً غير كلاسيكي):

(أ) (ب) (جـ)

10. الهجوم النوكليوفيلي على كربون الأسيل XIX بوساطة Z يعطي المركب المتوسط رباعي الوجوه:



الفصل 30

1.30 B، $[-CH(COOEt)COCH_3]_2$. **3.30** الزمرة COOH- تخمل الحلقة. **4.30** ارتبطت وحدتان من المادة الأولية في المواضع -5 عبر زمرة $-CH_2-$. **5.30** فوروات الصوديوم وكحول الفورفوريل (تفاعل كانيزارو). **10.30** الهيغرين، 2-أسيتونيل-N-متيل البيروليدين؛ حمض الهيغرينيك، حمض N-متيل-2-البيروليدين كربوكسيليك. **11.30** التوجيه إلى «البارا» تتحكم به زمرة NH_2- المنشطة. **14.30** أمين > إيمين > نتريل؛ $sp^3 > sp^2 > sp$. **18.30** البيبيريدين، أمين 2° (ثانوي) يمكن أن يتأستل.

1. لا يحدث تفاعل: جـ، ح، ط، ي. **3**. يملك البيرولين رابطة مزدوجة بين C–3 و C–4. **4**. C، 2،6–الهكسان ديون (أسيتونيل أسيتون). **5**. البورفين، بهيكل حلقي مشابه لما هو في الهيم، الفقرة 15.36. **6**. D، $COOH$–2؛ E، 3–$COOH$؛ F،$COOH$–4. **7**. (هـ) تفاعل بيركن؛ (ز) تفاعل رايمر ـ تيمان. **8**. النيكوتين، 2–(3–بيريديل)–N–متيل البيروليدين. **9**. DDD، أورتو–هيدروكسي بنزال الأسيتوفينون؛ (جـ) يساهم الأكسجين بشفع الكتروني مكملاً بذلك السداسية العطرية. **10**. الأليفاتية NH_2 > N «البيريدين» > NH «البيرول». **11**. حمض الستروبنيك، 2–$COOH$–5–$COOH$–N–CH_2COOH–متيل البيروليدين. **13**. التروبين الكاذب pseudotropine يملك OH– مدارياً، وهو أكثر استقراراً. **14**. (أ) الغوفاسين، حمض 1،2،5،6–رباعي هيدرو–3–البيريدين كربوكسيليك؛ الأريكيدين، N–متيل الغوفاسين، (ب) حمض النيكوتينيك. **15**. UUU، متخايل واحد للمركب إتيل–نظامي بروبيل–نظامي بوتيل–نظامي هكسيل الميتان؛ الكيرالية لا تقود بالضرورة إلى فعالية ضوئية قابلة للقياس (انظر الفقرة 13.4. **16**. الأيون ثنائي القطب يفقد CO_2.

الفصل 31

1.31 (أ) أميد؛ انظر الفقرة 7.31؛ (ب) أميد؛ 6–حمض أمينو الهكسانويك (جـ) الإيتر، أكسيد الإيتيلين، (د) كلورو الألكن؛ 2–كلورو–1،3–البوتاديئن، (هـ) كلورو الألكان؛ 1،–ثنائي كلورو الإيتن. **2.31** (أ) الأميد، (ب) إستر، (جـ) أسيتال، (د) أسيتال. **3.31** الإضافة 1،2– و 1،4–. **4.31** اتحاد. **6.31** البوليمر عميل نقل. **8.31** (أ) نقل السلسلة.

2. نزع الماء، بلمرة. **4**. إضافة نوكليوفيلية للكربونيل. **5**. تعطي الحلمهة أميناً وكحولاً و CO_2.
9. $\sim OCH_2CH_2COOCH_2CH_2COO\sim$ ، تفاعل سلسلي. **10**. الأنيون المتنامي ينتزع بروتوناً من المذيب.
11. بعض البلمرة رأس لرأس. **12**. (أ) $\sim NHCH_2(CH_2)_4CO\sim$، (ب) تفاعل سلسلي. **13**. حلقي الهكسانون.
15. المركبات أيونية، بسبب ثبات أنيونات البنزيليك. **16**. A، الميزو يشابه متماثل الترتيب؛ B، الراسيمي يشابه متناوب الترتيب. **18**. يتصرف المونومير تصرف عميل نقل سلسلي. **20**. ارتباط متصالب بوساطة أكسجين بين المواضع الألليلية. **21**. F، متناوب الترتيب؛ G، متماثل الترتيب.

الفصل 32

1.32 شفعان متماثلان: ب؛ ثلاثة أشفاع: ك؛ شفعان: د، و،ط؛ شفع واحد: هـ، ز، ح، ي؛ لا شيء: أ، جـ، ل، (جميعها *R*). **2.32** شفعان: و؛ شفع واحد: أ، جـ، د، هـ؛ لا شيء: ب. **3.32** مولد للتخايل: أ، د، و، ز؛ مولد للاّتخايل: جـ، ح؛ لا شيء: ب، هـ.

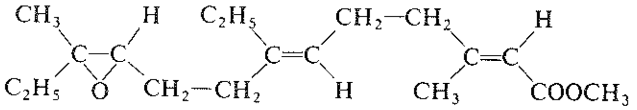
1. لواجن مولدة للتخايل: ثلاثة أشفاع: أ، د؛ شفعان: ب، ز؛ شفع واحد: جـ، ح. وجوه مولدة للتخايل: شفع واحد، جـ، ي. لواجن مولدة للاّتخايل: أربعة أشفاع: أ، ز؛ شفع واحد: د، ي؛ وجوه مولدة للاّتخايل: شفع واحد: و، ح. لا أحد من هذه: هـ، ط. **2**. (أ) متخايل II، (ب) NADD. **3**. (أ) V ⟵ (*S*)–الحمض الأمينـي، (جـ) H تضاف

إلى الوجه *Re*. **6.** (جـ) نعم، إنه قبل-كيرالي. **7.** نعم: أ، ب، د، هـ، ز. لا: جـ.

الفصل 33

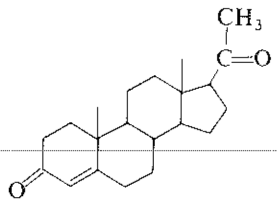
1.33 نزع الكربوكسيل. الحموض الدسمة يمكن أن تكون طلائع هيدروكربونات البترول. **2.33** (أ) وحدة إيزوبرينية، (ب) من المحتمل أن البترول يتشكل من النباتات الخضراء. **3.33** تكون نسبة زيت التانغ عالية في حمض إيليوستياريك (3 روابط مزدوجة). **4.33** الألكوكسيد زمرة مغادرة فقيرة. **5.33** يحفظ السيولة النصفية semiliquidity للأغشية في الجزء الأبرد من الجسم. **6.33** تزيح الأكسدة الحيوية للحموض الدسمة ذرتي كربون في كل مرة ابتداء من النهاية الكربوكسيلية: «الأكسدة -β».

1. حمض النيرفونيك، مقرون- أو مفروق-$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{13}COOH$ (فعلياً المماكب المفروق). **2.** أسترة تبادلية لزمر الأسيل المتوزعة عشوائياً بين جزيئات الغليسريد. **3.** الجذر الألليلي الحر الهجين هو المركب المتوسط. **4.** الزمرة $2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3O^-$ هي زمرة مغادرة جيدة. **5.** سبيرماسيتي، نظامي هكساديكانوات نظامي الهكساديسيل. **6.** حمض الفاكسينيك، $CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_9COOH$ المقرون. **7.** حمض الكورينوميكولينيك $n\text{-}C_{13}H_{27}CH_2CH(COOH)CHOH(CH_2)_7CH{=}CHC_6H_{13}\text{-}n$ المقرون. **8.** حمض توبركولوستياريك، حمض 10-متيل أوكتا ديكانويك. **9.** حمض C_{27}-فتيئيونيك، $CH_3(CH_2)_{17}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH{=}C(CH_3)COOH$. **10.** CC، حمض الأوكتاديكانويك؛ DD، حمض 2-متيل الأوكتاديكانويك. **11.** هرمون الجوفينيل:



12. CO_2 يصبح COOH- لمالونيل CoA في التفاعل (1)، الفقرة 10.33، وهذا هو فقدان كربون في التفاعل (4). **13.** (أ) تكاثف مشابه للتكاثف الألدولي بين إستر وزمرة الكيتو في أكسالوأسيتات، (ب) تكاثف مشابه للتكاثف الألدولي بين إستر وزمرة الكيتو في أسيتو أسيتيل CoA؛ إرجاع الإستر إلى كحول °1 (أو لي) بنقل الهيدريت. **14.** أيون الفوسفات ثنائية الهيدروجين $H_2PO_4^-$، وهو زمرة مغادرة أجود من OH^-. **16.** (أ) الكوليستان-β3،β6-ديول، بإماهة مناضدة عند الوجه الأعلى المعاق للجزيء، (ب) الإماهة المناضدة من الأسفل تعطي ألفا OH- عند C-11.

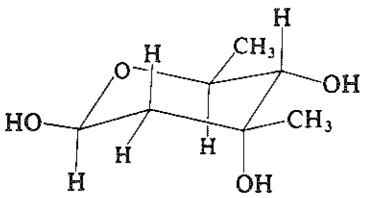
18. البروجستيرون



الفصـــل 34

2.34 الصيغ من I - VIII، الفقرة 11.34. **3.34** (أ) 3، (ب) 8. **4.34** غلوكوز + $5HIO_4 \longrightarrow 5HCOOH + HCHO$.
5.34 A، حمض غلوكونيك؛ B، غلوسيتول؛ C، حمض غلوكاريك؛ D، حمض غلوكورونيك. **6.34** فروكتوز. ألـدوز ← أوسازون ← أوسون ← 2–كيتـوز. **7.34** مطـابق فـي التشـكيل عنـد C–3 و C–4 و C–5. **8.34** ألديتـول. **9.34** (أ) ترازون، (ب) 4 بنتوزات، 8 هكسوزات (انظر المسألة 2.34)، (جـ) الكربون الكيرالي الأدنى يملك OH على اليسـار.
10.34 منتج واحد (*S,S*) يمكن أن يكون فعالاً ضوئياً، منتج واحد (ميزو) غـير فعـال ضوئيـاً. **11.34** I، (+)–أللـوز؛ II، (+)–ألـتروز؛ VI، (−)–إيـدوز؛ VII، (+)–كـالاكتوز؛ VIII، (+)–تـالوز. **16.34** (أ) *R*، (ب) *R*، (جـــ) *S*، (د) *R*.
17.34 (*S*)–(+)–2–البوتانول. **18.34** (أ) *S*،*S*–؛ (ب) *R*،*R*–؛ (جـ) *R*،*S*–. **19.34** (ب) 3:1، (جـــ) المماكـب المفضـل في السلسـلة –L سـيكون الخيـال فـي المـرآة للممـاكب المفضـل فـي السلسـلة –D. **20.34** L–(+)–الغلوكـوز.
21.34 (أ) 36.2% α و 63.8% β. **23.34** تحـدث الأسـتلة عنـد C–1 معطيـة لامتخـايلات (الأنومـيرات).
24.34 (أ) CH_3OH، HOOCCHO، وحمـــض D–الغليســـيريك. **25.34** HCHO بـــدلاً مـــن HCOOH.
26.34 (أ) حلقة سداسية، (ب) HCOOH، OHC–CHO و $HOCH_2CHO$. **27.34** (أ) حلقـة سداسـية، (ب) متخـايل.
28.34 (أ) حلقة خماسية، (ب) فعال ضوئياً، الطائفة –L، (جـ) متخايل.

3. E و ´E، ألليتـول وغـالاكتيتول؛ F، غليسـيتول (أو غوليتـول)؛ H، غليسـيتول (أو غوليتـول)؛ I و ´I، ألليتـول وغالاكتيتول؛ N، ريبيتول؛ O، أرابيتول (أو ليكسيتول). **4.** P، غليكوزيد أو حمض غلوكورونيك. **5.** تتضمن المرحلة المعينة لسرعة التفاعل OH^- قبل التفاعل مع Cu^{2+}: من المحتمل أن تكـون نـزع بروتـون مؤدية إلى تشكل إنديـول.
6. (أ) 5 ذرات كربون، حلقة خماسية، (ب) C–1 و C–4، (جـ) متيل –α–D–أرابينو فورانوزيـد. **7.** ساليسين، أورتـو–(هيدروكسي متيل) فنيل–β–D–غلوكو–بيرانوزيد. **8.** بيو–إنونوز، بنتا هيدروكسي حلقي الهكسانون الذي تكون فيه زمر الهيدروكسيل OH– المتتالية مفروقة بالنسـبة إلى بعضهـا. **10.** (أ) T، D–ريبـوز؛ U، D–أرابينـوز، (ب) 3–فوسـفات.
11. Z و AA هي كيتالات: Z، فورانوز مع أسـيتون يقـوم بـدور جسـر يصـل C–1 إلـى C–2 و C–5 إلـى C–6؛ AA، فورانوز مع أسيتون يقوم بدور جسر بين C–1 إلى C–2. **13.** آلية مشابهة لـ S_N1 مع فصل لأيون الأوكسونيوم المستقر نسبياً. (انظر الفقرة 12.18). **14.** (أ) بروتون على C–1 يكون منزوع الحجـب بذرتـي أكسـجين. (ب) JJ، β–أنومـير؛ KK، α–أنومير؛ (جـ) LL، β–أنومير؛ MM، α–أنومير؛ (د) NN، α–مانئوز؛ OO، β–مـانئوز؛ PP، β–غلوكـوز؛ QQ، α–غلوكوز.

15. L–(−)–ميكاروز،  ، (هـ) α–غليكوزيد، (و) β–أنومير.

16. (أ) التأثير الأنوميري (الفقرة 20.34) يثبت الأنومير–α. (ب) يثبت التأثير الأنوميري ذرات الكلور المحورية.

الفصل 35

1.35 يختلف عند C-1 في وحدة الغلوكوز القابلة للإرجاع. **2.35** حمض كيتوكسي الأسيتيك وحمض ثنائي-*O*-متيل-D-الغليسريك. **3.35** 2،3،4،6-رباعي و 2،3،6-ثلاثي-*O*-متيل-D-الغلوكوز. **4.35** D-الغلوكوز و D-الإريتروز؛ تشير إلى أن الارتباط إلى الحلقة الأخرى هو عند C-4. **6.35** الأمر نفسه كما في الشكل 1.35 ما عدا من أجل الارتباط -β في الصيغ الثلاث الأولى. **7.35** 2،3،4،6-رباعي-*O*-متيل-D-الغالاكتوز وحمض 2،3،5،6-رباعي—متيل-D-الغلوكونيك. **8.35** D-الغالاكتوز و D-الإريتروز. **9.35** $(-92.4° + 52.7°)/2 = -19.9°$. **10.35** $C_{12}H_{20}O_{10}$، غير مُرجَع. **11.35** السكروز هو α-غلوكوزيد. **12.35** ثنائي-*O*-متيل-L- وحمض D-الطرطريك. **13.35** 1(0.025%)، 3(0.075%)، 9(0.225%). **14.35** (أ) الزمرة الكبيرة في موضع محوري. **15.35** متعدد-α-D-غلوكوبيرانوزيد؛ وحدة مشكلة للسلسلة، ارتباط عند C-1 و C-6؛ وحدة رابطة للسلسلة، ارتباط عند C-1، C-3، و C-6. وحدة منهية للسلسلة، ارتباط عند C-1. **16.35** متعدد—D-كسيلوبيرانوزيد؛ وحدة مشكلة للسلسلة، ارتباط عند C-1 و C-4، وحدة رابطة للسلسلة، ارتباط عند C-1، C-3 و C-4؛وحدة منهية للسلسلة، ارتباط عند C-1. **18.35** النهاية السلفونية الأيونية. **19.35** α:حلقي الهكسان؛ β:PhF؛ γ:الانتراسين. **20.35** البارا هي الأصغر؛ الميتا هي الأكبر.

1. الجينتيبيوز، 6-*O*-(β-D-غلوكوبيرانوزيل)-D-الغلوكوبيرانوز. **2.** (أ) تريهالوز، α-D-غلوكوبيرانوزيل α-D-الغلوكوبيرانوزيد، (ب) إيزو-تريهالوز، α-D-غلوكوبيرانوزيل β-D-الغلوكوبيرانوزيد؛ نيوتريهالوز، β-D-غلوكوبيرانوزيل β-D- الغلوكوبيرانوزيد. **4.** رافينوز، وحدة α-D-غالاكتوزيل مرتبطة عند C-6 في وحدة الغلوكوز في السكروز؛ ميليبيوز، 6-*O*-(α-غالاكتو-بيرانوزيل) -D-الغلوكوبيرانوزيد. **5.** (أ) ميليزيتوز، وحدة α-D-غلوكوبيرانوزيل مرتبطة عند C-3 في وحدة الفركتوز، في السكروز؛ التورانوز، 3-*O*-(α-D-غلوكوبيرانوزيل)—الفروكتوفورانوز. **6.** البانوز، وحدة α-D-غلوكوبيرانوزيل مرتبطة عند C-6 في الجزء غير المرجع من المالتوز؛ إيزو المالتوز، 6-*O*-(α-D-غلوكوبيرانوزيل)-D-الغلوكوبيرانوز. **8.** B، الفوران الفقرة 2.30؛ C، رباعي هيدرو الفوران (الفقرة 5.30 والفقرة 18.13)؛ E، $N{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}N$؛ الفورفورال (الفقرة 3.30). **11.** I، $D\text{-}CH_2OHCHOHCHOHCOOH$، حمض D-الإريترونيك؛ J، HOOCCHO، حمض الغليوكساليك.
13. (أ)3 جزيئات من HCOOH من أجل كل جزيء من الأميلوز، (ب) مولات HCOOH/3 = مولات الأميلوز؛ وزن الأميلوز / مولات الأميلوز = الوزن الجزيئي للأميلوز؛ الوزن الجزيئي للأميلوز / وزن (162) من أجل كل وحدة غلوكوز = وحدات الغلوكوز من أجل كل جزيء من الأميلوز؛ (جـ) 980.

الفصل 36

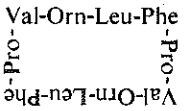
1.36 $-NH_2 > -COO^-$، يذهب البروتون إلى NH2- مشكلاً $^+H_3NCHRCOO^-$. **2.36** $-COOH > -NH_3^+$؛ -COOH يعطي بروتوناً ليشكل $^+H_3NCHRCOO^-$. **6.36** (أ) على الجانب الحمضي؛ (ب) على الجانب الأساسي، (جـ) أكثر حموضة وأكثر أساسية مما هو في الغليسين. **9.36** 9(-)-السيستيئين و (-)-السيستين. S يأخذ الأفضلية على O في زمرة الكربونيل. **10.36** 4 مماكبات. **11.36** Cys-Cys، Hyl،Hyp، Ile. **13.36** المركب المتوسط من أجل الآلانين هو $CH_3CH(NH_2)CN$. **14.36** A، $(CH_3)_2CHCH(COOEt)COCOOEt$؛ B، $(CH_3)_2CHCH_2COCOOEt$.

17.36 (أ) 22.4 مل، (ب) 44.8 مل، (جـ) ليس N_2. **18.36** الوزن الجزيئي الأصغري = 114؛ يمكن أن يكون الفالين. **21.36** السالمين، $AlaArg_{50}Gly_4IlePro_6Ser_7Val_3$. **22.36** الأمر نفسه كما في الصيغة المفصلة (المسألة السابقة). **23.36** (أ) 70300. **24.36** (أ) 16700، (ب) 4. **25.36** سلفوناميد، الذي هو أكثر مقاومة للحلمهة من الكربوكساميدات (انظر الفقرة 7.23).

27.36 (أ) $-COOH \longrightarrow -CH_2OH$، (ب) $-COOH \longrightarrow -C(=O)NHNH_2$ ، الهيدرازيد.

28.36 (أ) Phe-Val-Asp-Glu-His، (ب) His-Leu-Cys-Gly-Ser-His-Leu، (جـ) Tyr-Leu-Val-Cys-Gly-Glu-Arg-Gly-Phe-Phe. **29.36** (أ) Cbz-Gly-Ala، $SOCl_3$؛ Phe؛ H_2، Pd، (ب) $PhCH_2OCOCl$، Ala؛ $SOCl_2$، Gly؛ H_2، Pd. **30.36** في A، يملك متعدد الستيرين زمر CH_2Cl- مرتبطة إلى الحلقات؛ في G يملك زمر CH_2Br-.

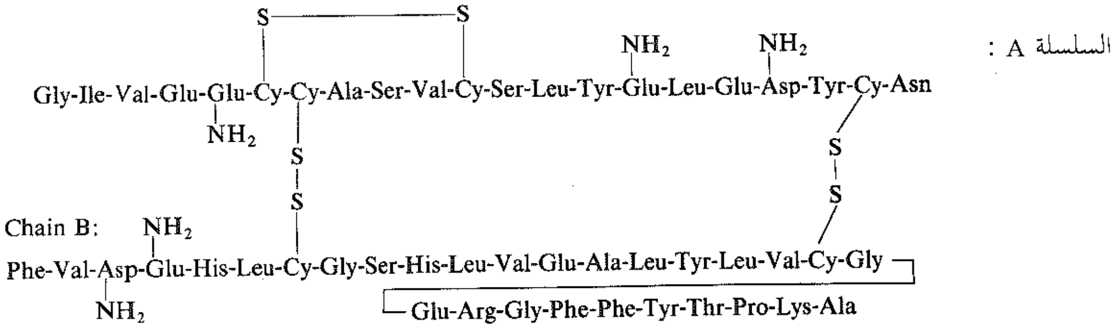
2. D، $HOCH_2CH_2CH_2CH(NH_3^+)COO^-$. **3.** (أ) ثنائي كيتو بيبرازين، ثنائي أميد حلقي، (ب) حمض غير مشبع، (جـ) γ-لاكتام، أميد خماسي الحلقة، (د) δ-لاكتام، أميد سداسي الحلقة. **5.** البيتائين ${}^{+}(CH_3)_3NCH_2COO^-$. **6.** قطبية المذيب منخفضة؛ الأجزاء المحبة للشحم في الجزيئات العضوية تظهر خارج تراكمها. **8.** الوزن الجزيئي الأصغري = 13000؛ الحد الأدنى ذرة Fe واحدة وست ذرات S. **9.** 32 زمرة $CONH_2-$ تقريباً، (ب) 395 – 398 رابطة ببتيدية زائداً زمر $CONH_2-$، (جـ) 367 - 370 باقية حمض أميني.

10. 

غيراميسيدين S

(ديكا ببتيد حلقي)

11. أنسولين بقري:



(ز) $DNP–NH(CH_2)_4CH(NH_3^+)COO^-$ من زمرة ε–أمينو لـ Lys. إذا امتلك Lys N–طرفي فإنه يحصــل علـى مشـتق DNP مزدوج وليس DNP-Phe. **12**. حلزون وحيد. **13**. يمكن أن يتولد اثنان مختلفان من RNA، وبالتالي مجموعتـان مختلفتان من الحموض الأمينية.

طاقات تفارق الرابطة في الحالة المتجانسة، كيلوحريرة/مول (القيمة إلى اليمين كيلوجول/مول)

ΔH = طاقة تفارق الرابطة في الحالة المتجانسة أو D(A–B)   A:B ⟶ A· + ·B

H—H	104	435				CH_3—H	104	435
H—F	136	569	F—F	38	159	CH_3—F	108	452
H—Cl	103	431	Cl—Cl	58	243	CH_3—Cl	84	352
H—Br	88	368	Br—Br	46	193	CH_3—Br	70	293
H—I	71	297	I—I	36	151	CH_3—I	56	234

CH_3—H	104	435	CH_3—CH_3	88	368	CH_3—Cl	84	352	CH_3—Br	70	293
C_2H_5—H	98	410	C_2H_5—CH_3	85	356	C_2H_5—Cl	81	339	C_2H_5—Br	69	289
n-C_3H_7—H	98	410	n-C_3H_7—CH_3	85	356	n-C_3H_7—Cl	82	343	n-C_3H_7—Br	69	289
i-C_3H_7—H	95	397	i-C_3H_7—CH_3	84	352	i-C_3H_7—Cl	81	339	i-C_3H_7—Br	68	285
t-C_4H_9—H	92	385	t-C_4H_9—CH_3	80	335	t-C_4H_9—Cl	79	331	t-C_4H_9—Br	63	264
H_2C=CH—H	108	452	H_2C=CH—CH_3	92	385	H_2C=CH—Cl	84	352			
H_2C=$CHCH_2$—H	88	368	H_2C=$CHCH_2$—CH_3	72	301	H_2C=$CHCH_2$—Cl	60	251	H_2C=$CHCH_2$—Br	47	197
C_6H_5—H	110	460	C_6H_5—CH_3	93	389	C_6H_5—Cl	86	360	C_6H_5—Br	72	301
$C_6H_5CH_2$—H	85	356	$C_6H_5CH_2$—CH_3	70	293	$C_6H_5CH_2$—Cl	68	285	$C_6H_5CH_2$—Br	51	213

خاصية الانزياحات الكيميائية للبروتون

نموذج البروتون		الانزياح الكيميائي δ ppm
حلقي البروبان		0.2
الأولي	RCH_2—H	0.9
الثانوي	R_2CH—H	1.3
الثالثي	R_3C—H	1.5
الفينيلي	C=C—H	4.6–5.9
الأسيتيلي	C≡C—H	2–3
الحلقي	Ar—H	6–8.5
البنزيلي	Ar—C—H	2.2–3
الأليلي	C=C—CH_2—H	1.7
الفلوريدات	H—C—F	4–4.5
الكلوريدات	H—C—Cl	3–4
البروميدات	H—C—Br	2.5–4
اليوديدات	H—C—I	2–4
الكحولات	H—C—OH	3.4–4
الإثيرات	H—C—OR	3.3–4
الإسترات	RCOO—C—H	3.7–4.1
الأسترات	H—C—COOR	2–2.2
الحموض	H—C—COOH	2–2.6
المركبات الكربونيلية	H—C—C=O	2–2.7
الألدهيدية	RC(H)=O	9–10
الهيدروكسيلية	RO—H	1–5.5
الفينولية	ArO—H	4–12
الإينولية	C=C—O—H	15–17
الكربوكسيلية	RCOO—H	10.5–12
الأمينو	RN(H)—H	1–5

طاقة تفارق الرابطة في الحالة اللامتجانسة، كيلوحريرة/مول (القيمة إلى اليمين كيلوجول/مول)

ΔH = طاقة تفارق الرابطة في الحالة اللامتجانسة أو $D(A^+–B^-)$ $\quad A{:}B \longrightarrow A^+ + {:}B^-$

H—H	401	1678	CH_3—H	313	1310
H—F	370	1548	CH_3—F	256	1071
H—Cl	334	1397	CH_3—Cl	227	950
H—Br	324	1356	CH_3—Br	219	916
H—I	315	1318	CH_3—I	212	887
H—OH	390	1632	CH_3—OH	274	1146

CH_3—Cl	227	950	CH_3—Br	219	916	CH_3—I	212	887	CH_3—OH	274	1146
C_2H_5—Cl	191	799	C_2H_5—Br	184	770	C_2H_5—I	176	736	C_2H_5—OH	242	1013
n-C_3H_7—Cl	185	774	*n*-C_3H_7—Br	178	745	*n*-C_3H_7—I	171	715	*n*-C_3H_7—OH	235	983
i-C_3H_7—Cl	170	711	*i*-C_3H_7—Br	164	686	*i*-C_3H_7—I	156	653	*i*-C_3H_7—OH	222	929
t-C_4H_9—Cl	157	657	*t*-C_4H_9—Br	149	623	*t*-C_4H_9—I	140	586	*t*-C_4H_9—OH	208	870
H_2C=CH—Cl	207	866	H_2C=CH—Br	200	837	H_2C=CH—I	194	812			
H_2C=$CHCH_2$—Cl	173	724	H_2C=$CHCH_2$—Br	165	690	H_2C=$CHCH_2$—I	159	665	H_2C=$CHCH_2$—OH	223	933
C_6H_5—Cl	219	916	C_6H_5—Br	210	879	C_6H_5—I	202	845	C_6H_5—OH	275	1151
$C_6H_5CH_2$—Cl	166	695	$C_6H_5CH_2$—Br	157	657	$C_6H_5CH_2$—I	149	623	$C_6H_5CH_2$—OH	215	900

خاصية الترددات الممتصة لتحت الأحمر*

الرابطة	نموذج المركب	مجال الترددات، سم$^{-1}$	المرجع وارد في الفقرة:
C—H	ألكانات	2850–2960 1350–1470	17.5
C—H	ألكنات	3020–3080 (*m*) 675–1000	17.5
C—H	خواتم حلقية	3000–3100 (*m*) 675–870	17.5
C—H	ألكينات	3300	17.5
C=C	ألكنات	1640–1680 (*v*)	17.5
C≡C	ألكينات	2100–2260 (*v*)	17.5
C⩦C	خواتم حلقية	1500, 1600 (*v*)	17.5
C—O	إسترات، حموض كربوكسيلية، إتيرات، كحولات	1080–1300	17.6 17.7 19.22 20.25
C=O	إسترات، حموض كربوكسيلية، كيتونات، ألدهيدات	1690–1760	18.23 19.22 20.25
O—H	فينولات، كحولات أحادية	3610–3640 (*v*)	17.6 24.17
	فينولات، الرابطة الهدروجينية في الكحولات	3200–3600 (*broad*)	17.6 24.17
	الحموض الكربوكسيلية	2500–3000 (*broad*)	19.22
N—H	الأمينات	3300–3500 (*m*)	23.21
C—N	الأمينات	1180–1360	23.21
C≡N	النتريلات	2210–2260 (*v*)	
—NO_2	مركبات النترو	1515–1560 1345–1385	

* جميع العصائب شديدة عدا المشار إليها: *m* متوسطة، و *v* متغيرة.

الجدول الدوري للعناصر

الفصيلة	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
الــدور																		
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12					العناصر الانتقالية						Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	* 57–71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	† 89–103	Unq 104	Unp 105	Unh 106												
* السلسلة اللانثنية				La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
† السلسلة الأكتينية				Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

الوزن الذري النسبي (^{12}C = 12)

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري	العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري
Actinium	Ac	89	[227.0278]*	Molybdenum	Mo	42	95.94
Aluminum	Al	13	26.98154	Neodymium	Nd	60	144.24
Americium	Am	95	[243]*	Neon	Ne	10	20.179
Antimony	Sb	51	121.75	Neptunium	Np	93	[237.0482]*
Argon	Ar	18	39.948[a]	Nickel	Ni	28	58.69
Arsenic	As	33	74.9216	Niobium	Nb	41	92.9064
Astatine	At	85	[210]*	Nitrogen	N	7	14.0067
Barium	Ba	56	137.33	Nobelium	No	102	[259]*
Berkelium	Bk	97	[247]*	Osmium	Os	76	190.2
Beryllium	Be	4	9.01218	Oxygen	O	8	15.9994[a]
Bismuth	Bi	83	208.9804	Palladium	Pd	46	106.42
Boron	B	5	10.81[a]	Phosphorus	P	15	30.97376
Bromine	Br	35	79.904	Platinum	Pt	78	195.08
Cadmium	Cd	48	112.41	Plutonium	Pu	94	[244]*
Calcium	Ca	20	40.078	Polonium	Po	84	[209]*
Californium	Cf	98	[251]*	Potassium	K	19	39.0983
Carbon	C	6	12.011[a]	Praseodymium	Pr	59	140.9077
Cerium	Ce	58	140.12	Promethium	Pm	61	[145]*
Cesium	Cs	55	132.9054	Protactinium	Pa	91	[231.0359]*
Chlorine	Cl	17	35.453	Radium	Ra	88	[226.0254]*
Chromium	Cr	24	51.996	Radon	Rn	86	[222]*
Cobalt	Co	27	58.9332	Rhenium	Re	75	186.207
Copper	Cu	29	63.546[a]	Rhodium	Rh	45	102.9055
Curium	Cm	96	[247]*	Rubidium	Rb	37	85.4678
Dysprosium	Dy	66	162.50	Ruthenium	Ru	44	101.07
Einsteinium	Es	99	[254]*	Samarium	Sm	62	150.36
Erbium	Er	68	167.26	Scandium	Sc	21	44.9559
Europium	Eu	63	151.96	Selenium	Se	34	78.96
Fermium	Fm	100	[257]*	Silicon	Si	14	28.0855[a]
Fluorine	F	9	18.998403	Silver	Ag	47	107.8682
Francium	Fr	87	[223]*	Sodium	Na	11	22.98977
Gadolinium	Gd	64	157.25	Strontium	Sr	38	87.62
Gallium	Ga	31	69.72	Sulfur	S	16	32.06[a]
Germanium	Ge	32	72.59	Tantalum	Ta	73	180.9479
Gold	Au	79	196.9665	Technetium	Tc	43	[98]*
Hafnium	Hf	72	178.49	Tellurium	Te	52	127.60
Helium	He	2	4.00260	Terbium	Tb	65	158.9254
Holmium	Ho	67	164.9304	Thallium	Tl	81	204.383
Hydrogen	H	1	1.0079[a]	Thorium	Th	90	[232.0381]*
Indium	In	49	114.82	Thulium	Tm	69	168.9342
Iodine	I	53	126.9045	Tin	Sn	50	118.69
Iridium	Ir	77	192.22	Titanium	Ti	22	47.88
Iron	Fe	26	55.847	Tungsten	W	74	183.85
Krypton	Kr	36	83.80	Unnilhexium	Unh	106	(263)
Lanthanum	La	57	138.9055	Unnilpentium	Unp	105	(262)
Lawrencium	Lr	103	[260]*	Unnilquadium	Unq	104	(261)
Lead	Pb	82	207.2[a]	Uranium	U	92	238.0289
Lithium	Li	3	6.941[a]	Vanadium	V	23	50.9415
Lutetium	Lu	71	174.967	Xenon	Xe	54	131.29
Magnesium	Mg	12	24.305	Ytterbium	Yb	70	173.04
Manganese	Mn	25	54.9380	Yttrium	Y	39	88.9059
Mendelevium	Md	101	[258]*	Zinc	Zn	30	65.38
Mercury	Hg	80	200.59	Zirconium	Zr	40	91.22

* القيمة بين قوسين تدل على عدد الكتلة للنظير المشع الذي له أطول نصف عمر معروف (أو أفضل نصف عمر معروف لـ Pu، و Po، و Pm، و Tc).

a الوزن الذري يختلف بسبب اختلاف طبيعة تكوين النظير المشع.

ص 269 دور المذيب - الربط [illegible]

[illegible]

ص 1085 | [illegible] Supra[illegible]
ص 786 | [illegible] anterior facial

تفاعل هل - فولارد - [illegible]

[illegible] - [illegible] ص 912

ـــ 1059 [illegible]

☆ [illegible] العلاقة [illegible] - [illegible] ص 511

جامعة الدول العربية
المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم
المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر
بدمشق

السعر : 50 دولار أو مايعادلها